

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 53—66.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-53-66

УДК 544.72+546.02

Структура и газочувствительные свойства оксидных композиций $WO_3—In_2O_3$ и $WO_3—Co_3O_4$

© 2019 г. Ю. С. Гайдук^{1,§}, А. А. Хорт², М. А. Моховиков¹, А. А. Савицкий¹

¹ *Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь*

² *Институт тепло- и массообмена им А. В. Лыкова Национальной Академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, д. 15, Минск, 220072, Беларусь*

Аннотация. Создание оксидных композиций является одним из перспективных способов увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых газовых сенсоров на основе SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 и других оксидов. Исследовали нанокристаллические оксид вольфрама (WO_3), оксид индия (In_2O_3), оксид кобальта (Co_3O_4) и смешанные композиты с различными соотношениями $WO_3—In_2O_3$ и $WO_3—Co_3O_4$, полученные золь-гель методом после прокаливании ксерогелей при 400—600 °С. Морфологию, фазовый состав и особенности структуры полученных материалов изучали методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Установлена возможность получения стабильной микроструктуры в наногетерогенных композициях $WO_3—In_2O_3$, $WO_3—Co_3O_4$. Рост размера зерен WO_3 и In_2O_3 , WO_3 и Co_3O_4 при термической обработке в смешанных композициях замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами. Рост газовой чувствительности композиций по сравнению с исходными оксидами может быть объяснен снижением размеров кристаллитов и увеличением удельной поверхности, а также зависимостью поверхностного состояния зерен от состава композиции. Наиболее высокий сенсорный отклик к диоксиду азота в обеих композициях лежит в интервале 130—150 °С, к оксиду углерода — выше 230 °С. Изготовлены маломощные планарные сенсоры диоксида азота с чувствительностью $\ll 1$ ppm и потребляемой мощностью ≤ 85 мВт.

Ключевые слова: оксид вольфрама, оксид индия, оксид кобальта, полупроводниковый газовый сенсор

Введение

Создание оксидных композиций является одним из перспективных способов увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых газовых сенсоров на основе SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 и других оксидов [1]. Ранее в работах [2—5] исследовалась структура и морфология оксидных композиций $WO_3—In_2O_3$, $WO_3—Co_3O_4$, полученных золь-гель

методом. В системе $WO_3—In_2O_3$ отжиг ксерогеля при 400 и 600 °С (в течение 2 ч) приводил к образованию гетерогенного двухфазного материала, состоящего из моноклинной фазы WO_3 и кубической фазы In_2O_3 . Отжиг при 800—850 °С сопровождался синтезом соединения $In_2(WO_4)_3$ [2]. В системе $WO_3—Co_3O_4$ отжиг при 400 °С (2 ч) приводил к формированию гетерогенного двухфазного материала, состоящего из моноклинной фазы WO_3 и кубической фазы Co_3O_4 , а при 600—650 °С происходил синтез соединения $CoWO_4$ [3]. Исследования выполняли методами термогравиметрии (ТГА), дифференциально-термического анализа (ДТА), инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота. Обнаружено увеличение газовой чувствительности композиций $WO_3—In_2O_3$ и $WO_3—Ga_2O_3$ к газам восстановитель-

Гайдук Юлиан Станиславович^{1,§} — научный сотрудник, e-mail: j_hajduk@bk.ru; Хорт Александр Александрович² — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: khort.alexander@gmail.com; Моховиков Максим Александрович¹ — младший научный сотрудник, e-mail: m.mohovikov@gmail.com; Савицкий Александр Александрович¹ — канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, e-mail: asavitsky@yandex.ru

§ Автор для переписки

ной (СО) и окислительной (NO₂) природы, что было связано с выраженным структурным разупорядочением и снижением размеров кристаллитов образцов композиций по сравнению с исходными оксидами, а также увеличением удельной поверхности. Экспериментально установлено, что соединения In₂(WO₄)₃ и CoWO₄ не обладают заметной газоадсорбционной активностью [3, 4].

Ниже рассмотрены результаты изучения структуры и морфологии указанных выше композиций в температурном интервале отжига 200—600 °С и полученные зависимости чувствительности образцов к СО и к NO₂ от состава композиции и температуры.

Образцы и методы исследования

Оксид вольфрама WO₃ получали из 1,23М водного раствора Na₂WO₃ • 2H₂O путем капельного введения в 12М раствор азотной кислоты при постоянном перемешивании, отмывали от примесей электролитов декантацией. Оксид индия In₂O₃ получали из 0,78М водных растворов In(NO₃)₃ • 4,5H₂O путем добавления 9,24М водного раствора аммиака. Аналогично, оксид кобальта Co₃O₄ получали из 2,3М водных растворов CoSO₄ • 7H₂O путем добавления 9,24М водного раствора аммиака.

Образцы для физико-химических исследований получали путем сушки приготовленных ранее золь при комнатной температуре, последующего смешивания образующихся ксерогелей в различных массовых соотношениях и термической обработке полученных таким образом композиций в интервале температур 200—600 °С в течение 2 ч на воздухе. Электрическое сопротивление в режиме нагрева и охлаждения измеряли цифровым мультиметром В7-40, температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, закрепленной непосредственно вблизи образца.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_α-излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующие физическим размерам кристаллитов в поликристаллических образцах, определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера) по формуле

$$D = \frac{0,9\lambda}{b \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина монохроматической волны рентгеновского излучения; b — ширина пика на половине высоты линии; θ — угол дифракции [6].

Инфракрасные спектры образцов, высушенных при 20, 300 и 600 °С, снимали с помощью спектрометра AVATAR 330 (ThermoNicolet) в области волновых чисел $\nu = 400\div 700 \text{ см}^{-1}$. Спектры диффузного отражения регистрировали с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошки ксерогелей,

высушенные при 20 °С, исследовали на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter в диапазоне температур 20—600 °С в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5 К/мин. Масса навески составляла 2,47—2,92 мг.

Изменение микроструктуры образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяли для изучения размеров и морфологии структуры композиций на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Подготовку образцов для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе и регистрации электрограмм проводили путем отжига при необходимой температуре с последующим диспергированием ультразвуком в водной среде. Суспензию наносили на поливинилформалевые опорные сетки.

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Клячко—Гурвича [7].

Образцы в виде таблеток (диаметр 10,0 мм, толщина 3,0 мм, масса 0,7—0,8 г) прессовали из предварительно отожженных порошков оксидов (400 °С, 2 ч) с использованием органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекали на воздухе при 450 °С в течение 5 ч. Для улучшения электрического контакта с обеих сторон образца были нанесены серебряные электроды. Для изготовления двухэлектродных сенсоров слои WO₃ и композиции WO₃—Co₃O₄ осаждали на микропластинах из анодированного алюминия (1,3 × 1,3 мм²) с платиновыми электродами (фотолитография), которые затем отжигали на воздухе при 450 °С в течение 12 ч.

Сенсорный отклик S (в отн. ед.) определяли по формуле

$$S = R_a/R_{og},$$

где R_a и R_{og} — электрическое сопротивление таблетки или сенсора на воздухе и при воздействии NO₂ в качестве газа-окислителя соответственно, или по формуле

$$S = R_{rg}/R_a,$$

где R_a и R_{rg} — электрические сопротивления на воздухе и при воздействии СО в качестве газавосстановителя соответственно. При исследовании газочувствительных свойств использовали поверочные газовые смеси, содержащие оксид углерода (производство ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»). При исследовании газовой чувствительности композиций к диоксиду азота в виде газопроницаемых таблеток газовые смеси готовили согласно методу, предложенному в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Ксерогель, полученный из вольфрамата натрия, представлял собой гидратированную вольфрамовую кислоту $H_2WO_4 \cdot nH_2O$ (PDF 87–2404), которая при отжиге теряла воду и кристаллизовалась в виде моноклинной структурной модификации WO_3 (PDF 43–1035). Отжиг ксерогеля вольфрамовой кислоты на воздухе в течение 2 ч в интервале температур 300–900 °C приводил к образованию оксида вольфрама. Размер ОКР увеличивался с повышением температуры отжига и при 200 °C составлял 70 нм, а при 600 °C — 100 нм. Параметры кристаллической решетки моноклинной структуры WO_3 практически не менялись при отжиге в интервале температур 200–800 °C: $a = 7,299 \div 7,328$ нм, $b = 7,527 \div 7,537$ нм, $c = 7,698 \div 7,732$ нм, $\beta = 90,90 \div 91,40^\circ$.

Ксерогель, полученный из нитрата индия, после сушки при 20 °C представлял собой аморфный $In(OH)_3$. Из сравнения рентгенограмм порошков, полученных отжигом $In(OH)_3$ в интервале температур 200–800 °C, установлено, что уже после отжига при 200 °C в течение 2 ч доминирующей фазой являлся In_2O_3 . При этом процесс спекания сопровождался ростом размера ОКР, который для для образца, ото-

жженного при 200 °C, составил 10–12 нм, при 300 °C — 20 нм, при 600 °C — 35 нм, а при 850 °C — 50 нм. Параметр a элементарной ячейки In_2O_3 не менялся после отжига в интервале температур 200–800 °C и составлял $a = 1,008 \div 1,015$ нм.

Из сульфата кобальта был получен ксерогель, представлявший собой смесь $Co(OH)_2$ (PDF 45–31) и $Co(OH)_2$ (PDF 2–925). В интервале температур 200–800 °C происходило разложение данных соединений с образованием кубической структуры Co_3O_4 . При этом для образца Co_3O_4 , отожженного при 200 °C, размер ОКР составил 80 нм, при 400 °C — 160 нм, при 600 °C — 250 нм. Параметр a элементарной ячейки Co_3O_4 не менялся после отжига в интервале температур 200–800 °C, и составлял $a = 0,8064 \div 0,8084$ нм.

По данным РФА, порошки ксерогелей WO_3 — In_2O_3 (20 °C) и WO_3 — Co_3O_4 (20 °C), содержащие 5,0, 25,0, 50,0 и 75,0 % (мас.) добавки, являлись рентгеноаморфными. После отжига при 200–450 °C в течение 2 ч образцы композиции WO_3 — Co_3O_4 сохраняли двухфазную структуру [2], отжиг при 600 °C приводил к формированию третьей фазы $CoWO_4$. Отжиг образцов композиции WO_3 — In_2O_3 при температуре 600 °C (5InW, 25InW, 50InW, 75InW) обуславливал

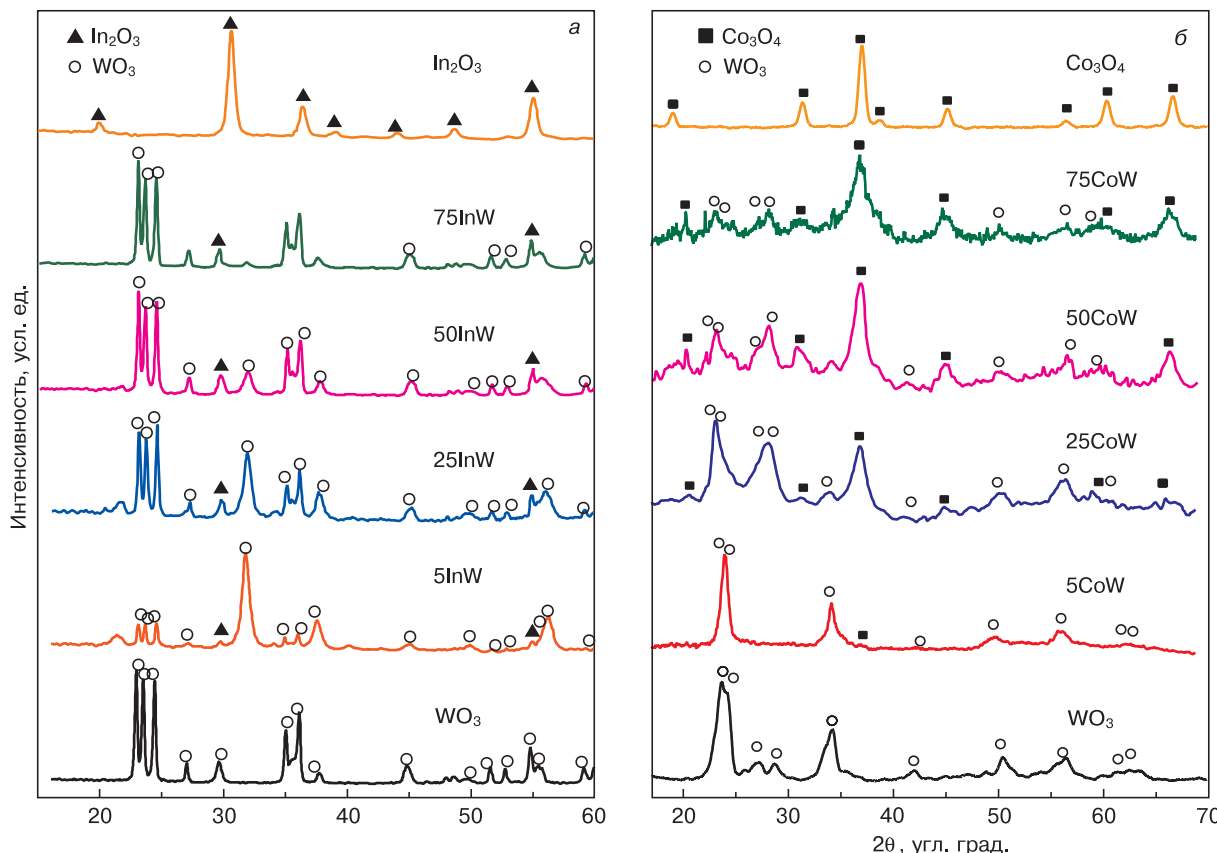


Рис. 1. Спектры РФА образцов оксидов вольфрама, индия и кобальта, а также их композиций, полученные в различных условиях отжига:

а — 600 °C, 2 ч; б — 400 °C, 2 ч

Fig. 1. Spectra of X-ray phase analysis of samples of oxides of tungsten, indium and cobalt, as well as their compositions, obtained under various conditions of annealing:

(a) 600 °C, 2 h, (b) 400 °C, 2 h

формирование гетерогенной двухфазной композиции с размерами ОКР $\sim 30\text{--}35$ нм. Отжиг образцов композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ при температуре 400°C (5CoW, 25CoW, 50CoW, 75CoW) приводил к формированию гетерогенной двухфазной композиции с размерами ОКР ~ 50 нм. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 и исследованных композиций: 5InW, 25InW, 75InW (отжиг 600°C); 5CoW, 25CoW, 75CoW (отжиг 400°C).

В процессе отжига при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в системе $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ происходила твердофазная реакция, продуктом которой являлся гетерогенный материал, в котором основной фазой выступало соединение $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ (PDF 49-0337). Образцы $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ для проведения газоадсорбционных исследований отжигали при температурах 450 и 650°C , при этом образование фазы $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ не наблюдалось. Размер ОКР WO_3 в образце $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$, содержащем 25,0 % (мас.) In_2O_3 (отжиг 400 и 600°C , 2 ч) составил ~ 25 и ~ 35 нм соответственно, что значительно меньше чем для порошков WO_3 (~ 100 и 110 нм), отожженных в аналогичных условиях.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, прошедших термообработку при 400°C , не содержали рефлексов CoWO_4 (см. рис. 1, б). Размер ОКР в образце 25CoW составил ~ 50 нм, что также меньше чем для образцов индивидуальных оксидов вольфрама (~ 100 нм) и кобальта (~ 200 нм), отожженных в аналогичных условиях. Это явление может быть связано с образованием в комплексных оксидных системах с различными кристаллическими структурами кристаллов с искаженными неровными гранями, что термодинамически затрудняет их рост [9]. Таким образом, совместный отжиг ксерогелей вольфрамовой кислоты и гидроксидов индия или кобальта приводил к замедлению роста зерен по сравнению с индивидуальными оксидами. Уменьшение ОКР, как правило, приводит к увеличению чувствительности газовых сенсоров и снижению рабочей температуры [1].

На рис. 2 представлены изображения WO_3 (а), In_2O_3 (б) и образцов смешанных композиций 25InW (в) и 15CoW (г), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Порошок WO_3 (см. рис. 2, а) представлял смесь однородных

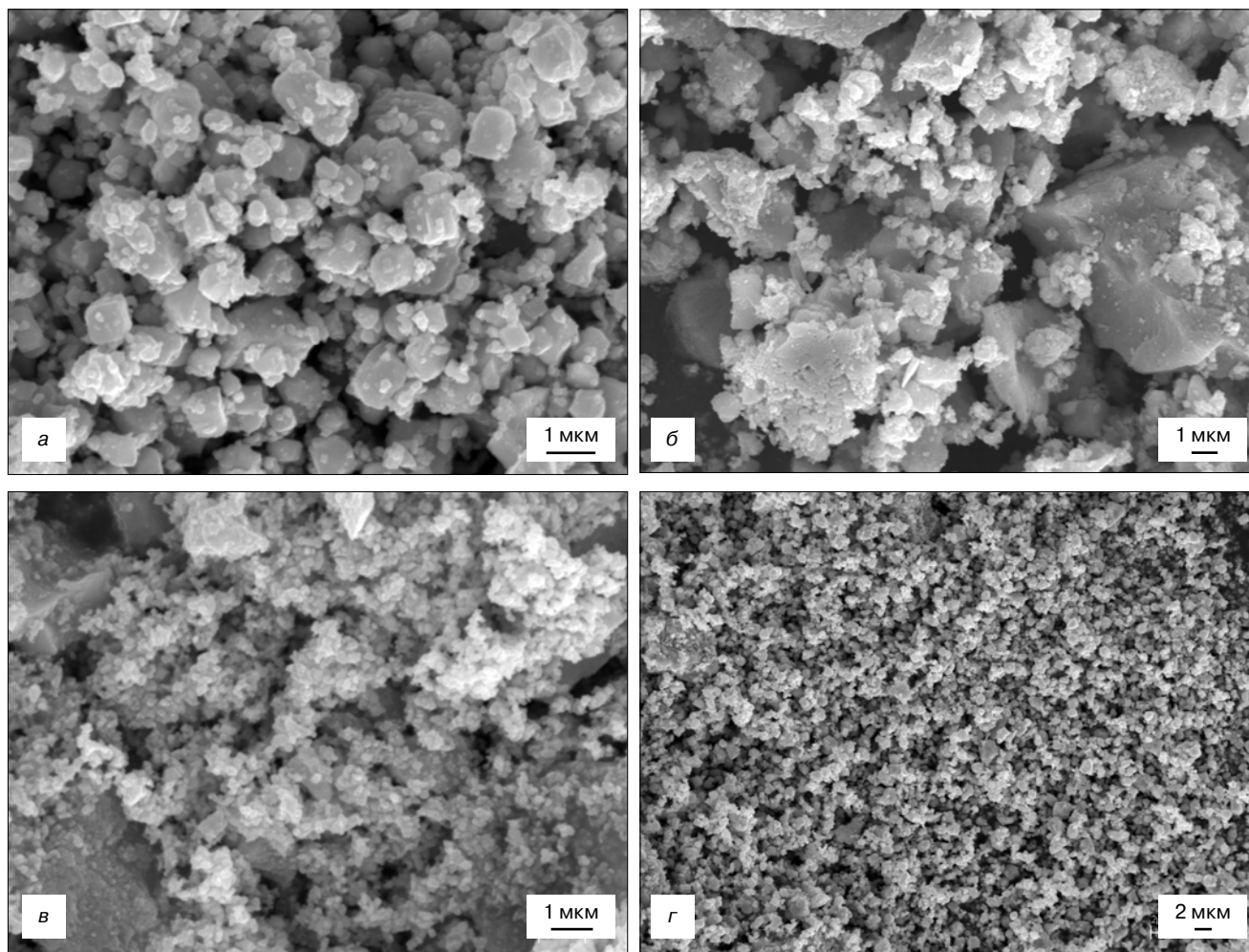


Рис. 2. Микрофотографии поверхности оксидных материалов, полученных методом СЭМ: а — WO_3 ; б — In_2O_3 ; в — 25InW; г — 15CoW

Fig. 2. Micrographs of the surface of oxide materials obtained by scanning electron microscopy: (a) WO_3 , (б) In_2O_3 , (в) 25InW, (г) 15CoW

по размеру округлых частиц, местами образующих агломераты, на поверхности которых хорошо различимы очертания отдельных частиц. Доля частиц с размером менее 250 нм составила 706 (в расчете на 1000 частиц), плотность распределения по поверхности $\approx 3,3 \text{ мкм}^{-2}$. В пределах фракции частиц размером 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. Крупные частицы (до 2,5 мкм) представляли собой агломераты плоских ламелей (пластинок) с плавными или резкими очертаниями по краям. Хорошо заметна ступенчатая структура агрегатов, формируемая отдельными тонкими пластинками. Форма и размеры частиц WO_3 близки к литературным данным [10—14].

Порошок In_2O_3 (см. рис. 2, б) представлял собой смесь неоднородных по форме и размеру частиц. Доля частиц размером менее 250 нм составила 348 (в расчете на 1000 частиц), плотность распределения концентрация $\approx 3,06 \text{ мкм}^{-2}$. В пределах фракции частиц 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. В отличие от WO_3 и Co_3O_4 , порошок In_2O_3 характеризовался в целом более значительным разбросом частиц по размерам с более высокой долей крупных частиц.

На СЭМ-изображении образца 25InW (см. рис. 2, в) видно, что порошкообразная смесь наноразмерных частиц (50—150 нм) неправильной формы, состоит из достаточно однородных частиц, изредка образующих небольшие агломераты. Доля частиц размером менее 250 нм составила 925,72 (в расчете на 1000 частиц), их концентрация $\approx 25,21 \text{ мкм}^{-2}$. В пределах фракции частиц 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. Отдельные крупные частицы (до 2,0 мкм) — это агломераты плоских ламелей (пластинок). Доля частиц размером менее 500 нм составляла 982,63 (в расчете на 1000 частиц), их поверхностная плотность $\approx 10,67 \text{ мкм}^{-2}$.

Порошок 15CoW (см. рис. 2, г) характеризуется заметно меньшими размерами частиц и более развитой удельной поверхностью (0,2—0,3 мкм и 12,4 м²/г для 15CoW и 0,2—2 мкм и 3,2 м²/г для WO_3). Таким образом, размер частиц WO_3 , In_2O_3 и Co_3O_4 , по данным СЭМ, после термической обработки в смешанных композициях был меньше размера частиц порошков индивидуальных оксидов.

Результаты анализа СЭМ-изображений показали снижение размеров частиц в композициях, что согласуется с увеличением удельной поверхности смешанных композиций по сравнению с порошками индивидуальных оксидов (таблица).

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения порошков композиций 25InW и 25CoW. На ПЭМ-микротографиях хорошо различимы отдельные фазы гетерогенных композиций: области серого контраста соответствуют фазам In_2O_3 (см. рис. 3, а и б) и Co_3O_4 (см. рис. 3, в и г), а области темного кон-

траста — фазе WO_3 (см. рис. 3, а—г). Форма частиц имеет игольчатую структуру, а размеры составляют от 0,2 до 3 мкм. По нашему мнению, такая форма частиц обеспечивает высокую удельную поверхность материалов.

Ранее получены и интерпретированы ИК-спектры порошков WO_3 , In_2O_3 и Co_3O_4 , прошедших термообработку при 200—600 °С [2, 3, 5]. С увеличением температуры отжига полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи W—O (500—900 см⁻¹), становилась более интенсивной и разрешенной в результате обезвоживания WO_3 . Сильное поглощение в области 450—900 см⁻¹ принято связывать с колебаниями W—O в WO_3 [12—15]. Соответствующие полосы появляются в спектрах, относящихся к образцу, высушенному при 20 °С (вольфрамовая кислота), и к образцу, отожженному при 300 °С. В спектре, относящемся к неотожженному образцу, наблюдается поглощение в области 3100—3550 см⁻¹, вызванное колебаниями O—H (симметричным и асимметричным) координационно связанной воды. Полоса 1600 см⁻¹, по-видимому, относится к НОН-связям в H_2O , а полосы при 914,7, 939,9 и 1003,6 см⁻¹ также связаны с координационной водой (связь W—OH₂). Образцы WO_3 , обработанные в газовой среде, содержащей NO_2 имели иной характер поглощения в области 1200—1700 см⁻¹. В частности, появлялись полосы с максимумами при 1253,0, 1446,3 и 1498,4 см⁻¹, которые, вероятно, принадлежат валентным и деформационным колебаниям адсорбированного NO_2 (сопоставимые данные в литературе отсутствуют). На рис. 4, а приведен ИК-спектр WO_3 , отожженного при 600 °С (2 ч), а на рис. 4, б — спектр этого же образца WO_3 после воздействия газовой смеси, содержащей 3,6 ppm NO_2 ($T = 187 \text{ °C}$, $t = 30 \text{ мин.}$).

В области колебаний 780—1153 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи In—OH, высокое по-

Удельная поверхность исследованных образцов
[Specific surface of the studied samples]

Образец	Условия термообработки	S, м ² /г
$\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	20 °С	32,0
WO_3	200 °С, 2 ч	51,5
WO_3	400 °С, 2 ч	24,0
WO_3	600 °С, 2 ч	3,2
5InW	400 °С, 2 ч	45,5
15InW	400 °С, 2 ч	12,5
50InW	400 °С, 2 ч	9,5
Co_3O_4	400 °С, 2 ч	17,8
5CoW	400 °С, 2 ч	40,5
15CoW	400 °С, 2 ч	19,5

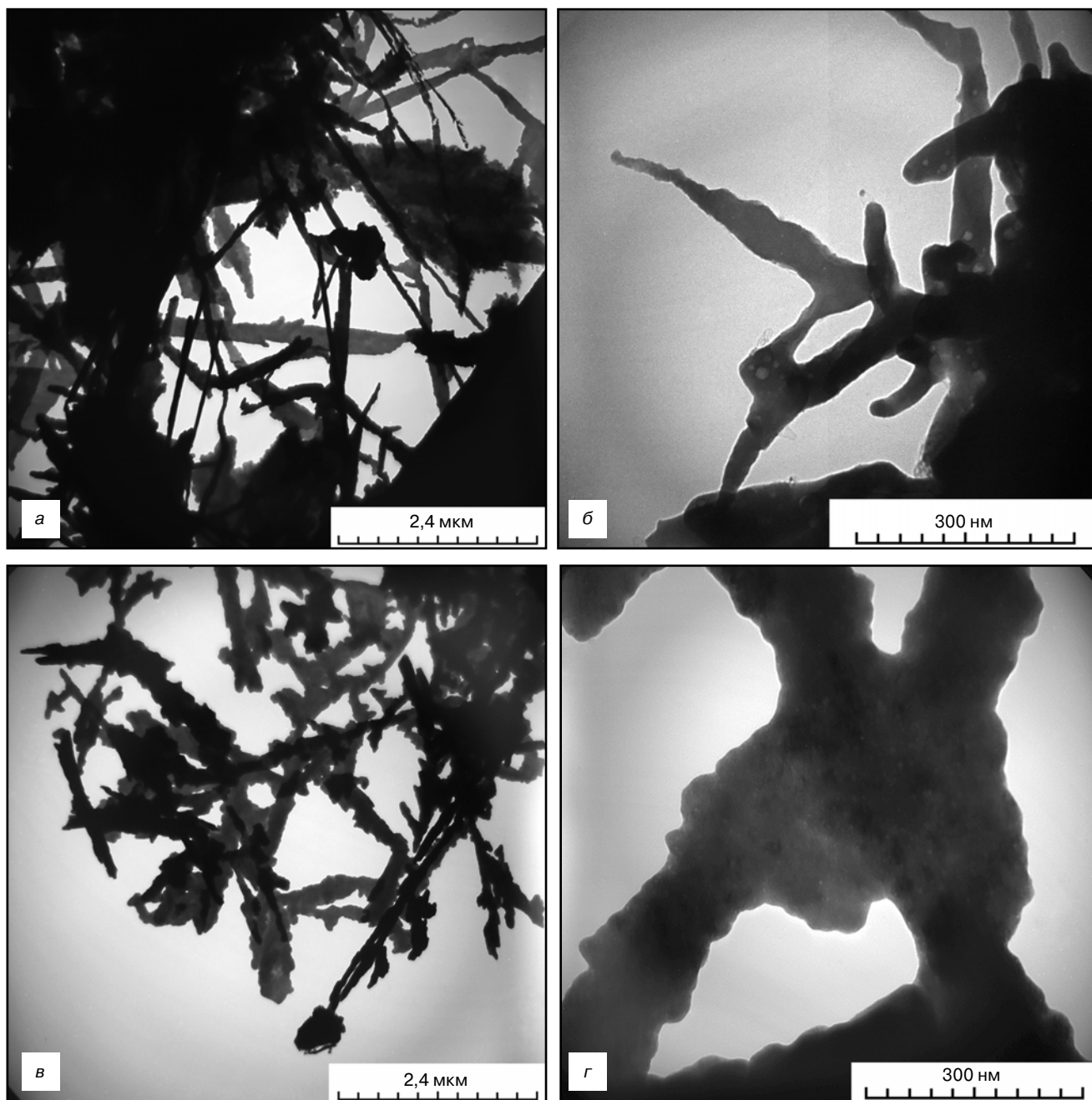


Рис. 3. ПЭМ-изображения порошков 25InW (а, б) и 25CoW (в, г)
 Fig. 3. TEM images of powders (а, б) 25InW and (в, г) 25CoW

поглощение наблюдалось лишь в спектре ксерогеля $\text{In}(\text{OH})_3$, в то время как для термообработанных образцов поглощение в соответствующей области почти отсутствовало. Это свидетельствует о незначительной концентрации OH -групп уже после термообработки при 300°C . Также, в случае $\text{In}(\text{OH})_3$ обнаружено заметное поглощение в области $1428\text{--}1545\text{ см}^{-1}$, слабо выраженное в образце, отожженном при 300°C , и еще менее выраженное в образце, отожженном при 600°C (см. рис. 4, в). Поглощение вблизи 1500 см^{-1} обусловлено колебаниями $\text{In}\text{--}\text{O}$. Полосы поглощения вблизи 1385 и 1640 см^{-1} , вероятно, следует отнести к колебаниям связей в нитрат-ионе и к деформационным колебаниям во-

ды соответственно [15—17]. Образцы In_2O_3 , обработанные в газовой среде, содержащей $3,6\text{ ppm NO}_2$ (см. рис. 4, г) отличаются наличием широкой полосы поглощения в области частот $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. В частности, проявляются полосы с максимумами при $904,8, 998,5\text{ см}^{-1}$, которые, по-видимому, принадлежат валентным и деформационным колебаниям адсорбированного NO_2 .

На спектрах Co_3O_4 колебания в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $\text{Co}\text{--}\text{O}$. Поглощение в области $900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ следует связывать с колебаниями $\text{Co}\text{--}\text{OH}$. На спектре на рис. 4, г также выражена полоса в области $3100\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, принадлежащая колебаниям связи $\text{O}\text{--}\text{H}$

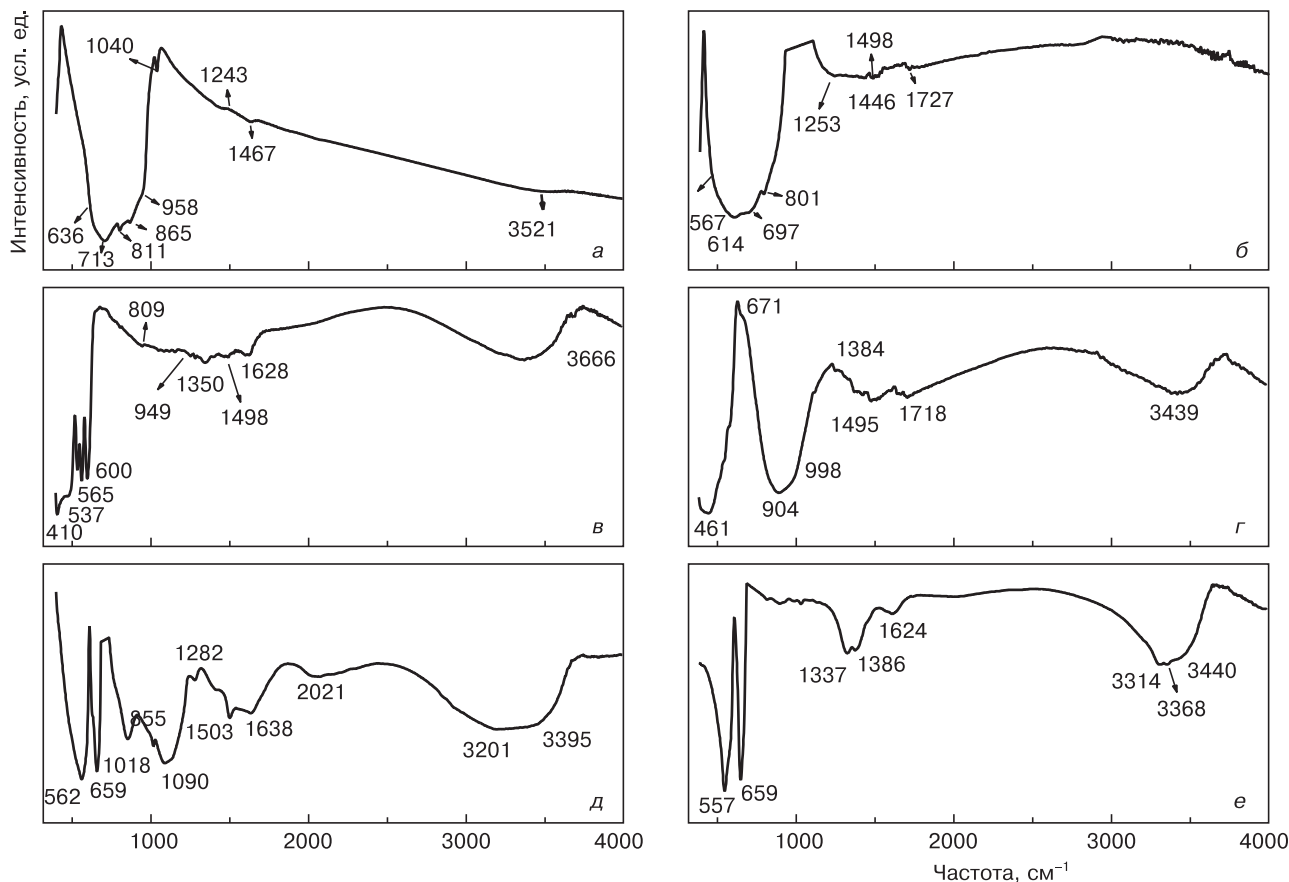


Рис. 4. ИК-спектры WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 и их композиций: а — WO_3 , отжиг $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч); б — WO_3 , отжиг $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч), после воздействия газовой смеси, содержащей $3,6\text{ ppm NO}_2$ ($T = 187\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ минут); в — In_2O_3 , отжиг $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч); г — In_2O_3 , отжиг $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч), после воздействия газовой смеси, содержащей $3,6\text{ ppm NO}_2$ ($T = 187\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ минут); д — Co_3O_4 , отжиг $450\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч); е — Co_3O_4 , отжиг $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч)

Fig. 4. IR spectra of WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 and their compositions: (a) WO_3 , annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), (б) WO_3 , annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), after exposure to a gas-air mixture containing 3.6 ppm NO_2 ($T = 187\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ min.}$), (в) In_2O_3 , annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), (г) In_2O_3 , annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), after exposure to a gas-air mixture containing 3.6 ppm NO_2 ($T = 187\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ min.}$), (д) Co_3O_4 , annealing at $450\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), (е) Co_3O_4 , annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h)

(симметричным и асимметричным) координационно связанной воды. Полоса 1600 cm^{-1} относится к НОН-связям в H_2O , а полосы при $914,7$, $939,9$ и $1003,6\text{ cm}^{-1}$ — к колебаниям, связанным с координационной водой. С валентными и деформационными колебаниями адсорбированного NO_2 следует, вероятно, связывать появление широких интенсивных полос в области $800\text{—}1100\text{ cm}^{-1}$: максимумы при $854,6$, $1018,3$, $1089,7\text{ cm}^{-1}$ на рис. 4, д [18—20].

Кубическая структура Co_3O_4 содержит Co^{2+} ($3d^7$) и Co^{3+} ($3d^6$), расположенные в тетраэдрических и октаэдрических узлах соответственно, и принадлежит к пространственной группе ($Fd\bar{3}m$). Полосы $556,1\text{—}655,7\text{ cm}^{-1}$ отражают валентные колебания связи Co—O и являются характеристическими для кубической Co_3O_4 , однако, наличие возможных примесей CoO в Co_3O_4 методом ИК-спектроскопии обнаружить затруднительно [21].

Форма, интенсивность и местоположение двух узких полос при $664,69$ и $568,74\text{ cm}^{-1}$ соответствуют моноклиперной ГЦК структуре Co_3O_4 [22].

В литературе отсутствуют сведения о том, чему соответствует полоса поглощения при 826 cm^{-1} .

Поскольку данная полоса отсутствует в образце, прокаленном при $600\text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, ее можно связать с адсорбированными продуктами разложения иона-прекурсора. По этой же причине (десорбция при высоких температурах), ряд полос при $1300\text{—}2500\text{ cm}^{-1}$ можно отнести к колебаниям карбонильных и карбоксилатных форм связей C—O в адсорбированных формах углекислого газа.

На спектрах образцов 25InW , 50InW , 75InW (рис. 5, а–в), в области колебаний $900\text{—}3700\text{ cm}^{-1}$ заметное поглощение отсутствовало, как и в соответствующих данным условиям отжига образцах WO_3 и In_2O_3 . К области $900\text{—}3700\text{ cm}^{-1}$ относятся симметричные и асимметричные колебания O—H связи координационно связанной воды, колебания O—H связи в молекуле воды, связи W—OH_2 и другие колебания, обусловленные наличием координационно связанной воды. Тем не менее с увеличением содержания In_2O_3 поглощение в этой области становилось заметнее, что позволяет предположить наличие некоторого количества связей In—OH даже после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Указанное явление совершенно нехарактерно для оксида

вольфрама, полностью теряющего гидроксильные группы.

Поглощение в области 450—900 см^{-1} связано с колебаниями W—O в WO_3 и в H_2WO_4 , In—OH^иIn—O в $(\text{InOH})_3$ и In_2O_3 . Характерные для In_2O_3 колебания ν [In—O] вблизи 410 см^{-1} появлялись на спектрах образцов 50InW и 75InW, но отсутствовали на спектре образца 25InW.

Полосы, относящиеся к колебаниям связей W—O на спектрах композиции WO_3 — In_2O_3 , незначительно смещены влево. Например, полосы при 706,9 см^{-1} на спектре WO_3 наблюдали при 725,4 см^{-1} на спектре образца 25InW и при 747,7 см^{-1} на спектре образца 75InW. Этот факт может указывать на незначительное взаимное растворение оксидов, в частности на вероятность внедрения атомов индия в решетку WO_3 [23].

Поглощение в области 3200—3700 см^{-1} (колебания поверхностных OH—групп или связей в молекулах адсорбированной воды), а также вблизи 1626 см^{-1} (деформационные колебания воды) на ИК—спектре WO_3 , отожженного при 600 °С, почти отсутствовало. В то время для оксида индия, отожженного в тех же условиях, полосы поглощения в этой области выражены заметно. С увеличением содержания In_2O_3 в композиции WO_3 — In_2O_3 от 25,0 до 75,0 % (мас.) наблюдалось увеличение поглощения в указанной выше области, а интенсивность полос поглощения в образце, 75InW соответствовала образцу In_2O_3 . Таким образом, материалы с различным количественным отношением WO_3 и In_2O_3 обладали различными поверхностными свойствами. Анализ ИК—спектров позволяет предположить более высокую адсорбционную способность композиции WO_3 — In_2O_3 по сравнению с исходными оксидами за счет сохранения высокой концентрации поверхностных OH—групп (близкой или равной In_2O_3).

Анализ ИК—спектров подтверждает выводы, сделанные на основе данных РФА, об образовании в интервале температур 600—650 °С при отжиге в течение 2 ч совмещенных зольей вольфрамовой кислоты и гидроксида кобальта соединения CoWO_4 . В области низких частот (500—600 см^{-1}) находятся характеристические полосы оксидов металлов (в нашем случае полосы Co_3O_4 отсутствуют). Полосы поглощения вблизи 1000 см^{-1} можно отнести к колебаниям деформированных Co—O—, W—O— и W—O—W—связей. Особенно явно проявляется полоса при 500 см^{-1} , соответствующая W—O—связям в октаэдрах WO_6 . Кроме того, непосредственно связаны с валентными колебаниями O—W—O и W—O связей полосы при 821 и 620 см^{-1} . Полосы поглощения при 1635 и 3300 см^{-1} относятся к колебаниям O—H—связи координационно связанных и физически адсорбированных молекул воды [18—22].

Полученные ИК—спектры отражают наличие в порошках обособленных фаз WO_3 и Co_3O_4 . Обра-

зец композиции WO_3 — Co_3O_4 (15,0 % (мас.), 15CoW), обработанный в газовой среде, содержащей NO_2 (рис. 5, з), демонстрирует интенсивное поглощение в области частот 1100—1700 см^{-1} . Это может свидетельствовать о наличии адсорбции NO_2 на поверхности частиц как WO_3 , так и Co_3O_4 . Поглощение в этой области связывают с наличием различных адсорбированных форм диоксида азота. Так, в области 1500—1700 см^{-1} находится максимум поглощения NO_2 , в области 2000—2250 см^{-1} — оксида углерода CO [23].

На рис. 6, а и б представлены ИК—спектры порошка соединения WCoO_4 до и после обработки газовой смесью, содержащей NO_2 . Интенсивное поглощение в области частот, сопоставляемой с колебаниями связей адсорбированного NO_2 , не наблюдается, что подтверждает более низкую газоадсорбционную активность CoWO_4 по сравнению с двухфазной композицией, содержащей WO_3 и Co_3O_4 .

На рис. 6, в и г представлены ИК—спектры образцов 5CoW и 15CoW, (термообработка, 2 ч при 400 °С). В области колебаний 900—3700 см^{-1} , к которой относятся симметричные и асимметричные колебания связи O—H в молекулах координационно связанной воды, связи W—OH₂ и другие колебания, поглощение выражено сильнее, чем в соответствующих этим условиям отжига образцах WO_3 и Co_3O_4 . Такой результат может быть следствием замедления дегидратации и кристаллизации WO_3 и Co_3O_4 в совместной композиции по сравнению с индивидуальными оксидами. Повышенная концентрация поверхностных OH—групп может способствовать более высокой адсорбционной способности композиции по сравнению с исходными оксидами.

Поглощение в области 450—900 см^{-1} обусловлено колебаниями W—O в WO_3 и в H_2WO_4 , Co—OH и Co—O в $\text{Co}(\text{OH})_2$ и Co_3O_4 . Появление новых полос поглощения, связанных с возможным образованием химических соединений, в том числе CoWO_4 , при 450 °С не наблюдалось, что согласуется с данными РФА.

Характерные для индивидуального оксида кобальта колебания ν [In—O] и ν [Co—O] при 656—659 и 553—557 см^{-1} появляются на спектре образца 15InW при 559,3 и 656,0 см^{-1} , что не позволяет говорить о каком-либо смещении, характерном для образования твердых растворов на основе Co_3O_4 . Полосы, относящиеся к колебаниям связей W=O, W—O, на спектре WO_3 наблюдали при 636,8, 809,3, 967,8 и 1038,9 см^{-1} , а на спектре 15CoW — при 620,1, 811,3, 972,1, 1079,7 см^{-1} , что также не является признаком заметного растворения оксида кобальта в структуре оксида вольфрама. Более заметные смещения к меньшим частотам обнаружены для полос поглощения, обусловленных колебаниями связей ν [W—OH₂] (1038,9, 1409,8, 1452,0 и 1624,2 см^{-1}), а более

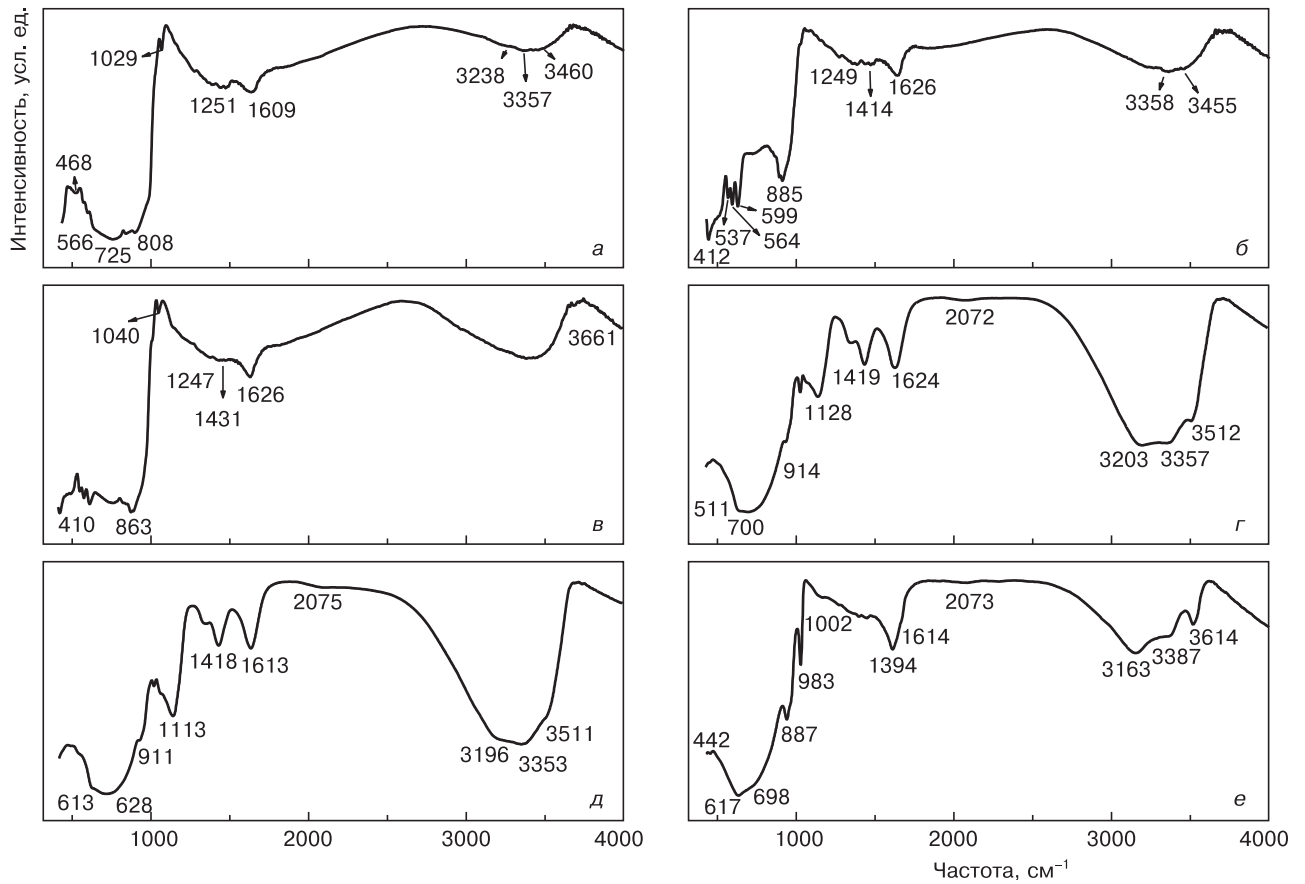


Рис. 5. ИК-спектры образцов композиций $WO_3-In_2O_3$ и $WO_3-Co_3O_4$:
 а — 25InW; б — 50InW; в — 75InW; г — 15CoW; д — 25CoW; е — 50CoW
 Fig. 5. IR spectra of samples of compositions $WO_3-In_2O_3$ and $WO_3-Co_3O_4$:
 (a) 25InW, (б) 50InW, (в) 75InW, (г) 15CoW, (д) 25CoW, (е) 50CoW

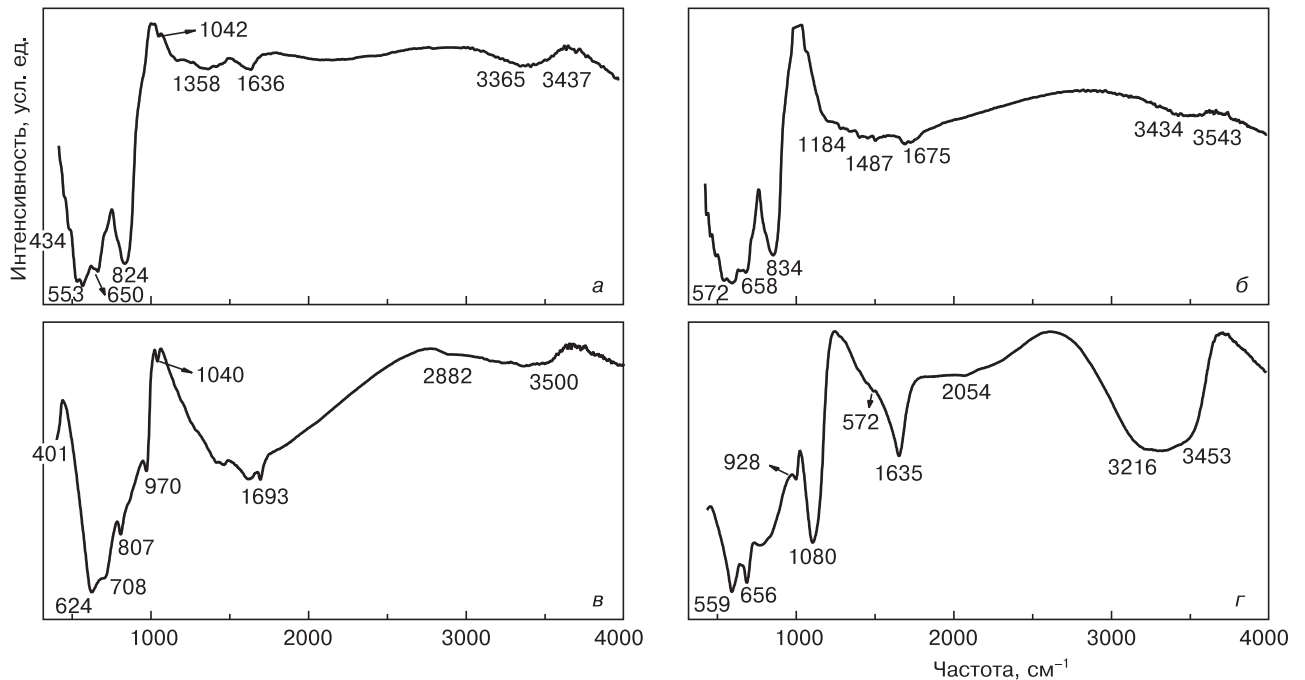


Рис. 6. ИК-спектры соединения $CoWO_4$ и образцов композиции $WO_3-Co_3O_4$:
 а — $CoWO_4$, синтез 650 °С, 2 ч; б — $CoWO_4$, синтез 650 °С, 2 ч, после воздействия газовой смеси,
 содержащей 3,6 ppm NO_2 ($T = 187$ °С, $t = 30$ мин.); в — 5% (мас.) Co_3O_4 , 450 °С, 2 ч; г — 15% (мас.) Co_3O_4 , 450 °С, 2 ч
 Fig. 6. IR spectra of the compound $CoWO_4$ and samples of the composition $WO_3-Co_3O_4$:
 (a) $CoWO_4$, synthesis 650 °C, 2 h, (б) $CoWO_4$, synthesis 650 °C, 2 h, after exposure to a gas-air mixture containing 3.6 ppm NO_2 ($T = 187$ °C, $t = 30$ min.), (в) 5 wt.% Co_3O_4 , 450 °C, 2 h, (г) 15 wt.% Co_3O_4 , 450 °C, 2 h

высокая интенсивность указанных полос, особенно при 1635 см^{-1} , является признаком более высокой концентрации соответствующих поверхностных связей (химически сорбированной воды).

На рис. 7 представлены зависимости сенсорного отклика $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ к ряду газоздушных смесей в зависимости от состава композиции (содержания добавки In_2O_3 или Co_3O_4 , см. рис. 7, а и б) и температуры (отношение сопротивления образцов в газовой среде, к сопротивлению на воздухе для NO_2 , и сопротивления на воздухе к сопротивлению в газовой среде для CO , см. рис. 7, в и г).

Наиболее высокий сенсорный отклик к CO для образцов композиции $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ наблюдался в температурном интервале $180\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$, для композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ — в интервале $190\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 7, а). В случае газоздушной смеси, содержащей NO_2 , отношение электрического сопротивления образца в газоздушной среде к сопротивлению на воздухе для образцов обеих композиций было максимально при $140\text{—}150\text{ }^\circ\text{C}$.

Выраженная температурная зависимость отклика полупроводниковых газовых сенсоров объ-

ясняется, прежде всего, тем, что молекулы CO , обладающие недостаточной тепловой энергией, реагируют с кислородом, адсорбированным на поверхности сенсора, в соответствии с известной реакцией $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Повышение рабочей температуры приводит к увеличению тепловой энергии поглощенных молекул CO до значений, достаточных для преодоления активационного энергетического барьера и реакции с адсорбированными формами кислорода.

Кроме того, проводимость оксидных образцов увеличивается с температурой из-за высоких подвижностей электронов. Дальнейшее повышение температуры может привести к снижению чувствительности из-за превращения частиц адсорбированного кислорода, которые будут захватывать больше электронов из чувствительного материала и снижать его газоадсорбционную активность.

При измерениях на газопористых таблетках образцы индивидуального оксида вольфрама показали несколько более высокую чувствительность к обеим газовым смесям, содержащим как CO , так и NO_2 , чем образцы оксида индия. Однако смешанные

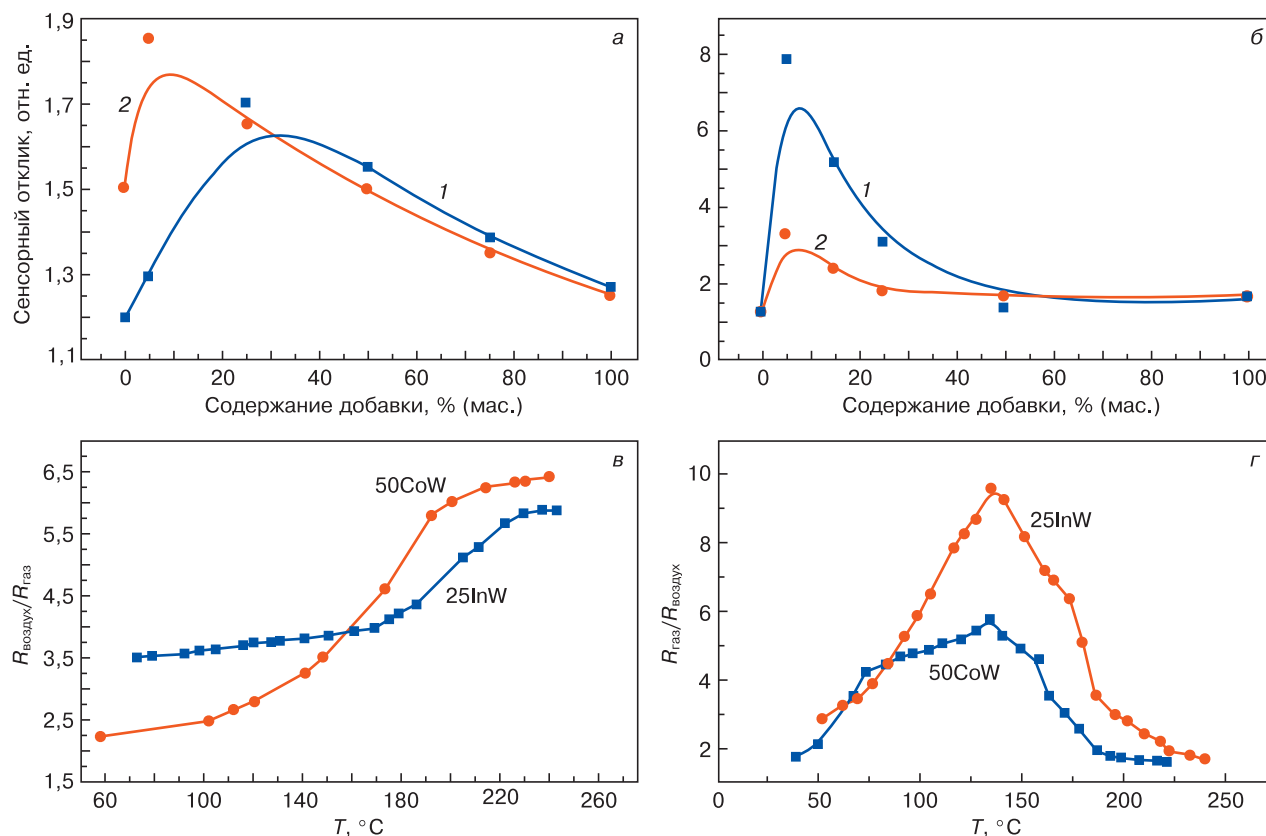


Рис. 7. Сенсорный отклик образцов композиций $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ (газопористые таблетки) в зависимости от состава (а, б) и температуры (в, г): а — $\text{CO}/\text{воздух}$, 3000 ppm, $242\text{ }^\circ\text{C}$ (1 — $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$); б — $\text{NO}_2/\text{воздух}$, 1,1 ppm (1 — $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$); в — 3000 ppm CO/N_2 ; г — 1,1 ppm $\text{NO}_2/\text{воздух}$. Время подачи газа — 10 мин

Fig. 7. Sensory response of samples of $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ compositions (gas-porous tablets) depending on composition (а, б) and temperature (в, г): (а) CO/air , 3000 ppm, $242\text{ }^\circ\text{C}$ ((1) $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, (2) $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$), (б) NO_2/air , 1.1 ppm ((1) $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, (2) $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$), (в) 3000 ppm CO/N_2 , (г) 1.1 ppm NO_2/air . Gas supply time — 10 min

образцы отличались более высокой чувствительностью.

Наиболее высокий сенсорный отклик к СО показал образец 25InW, дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению чувствительности. Возрастание сенсорного отклика может происходить по разным причинам. Помимо роста удельной поверхности у смешанных композиций (см. таблицу), приводящей к увеличению количества адсорбированных молекул, следует принять во внимание усложнение дефектной структуры обоих оксидов в смешанной композиции, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Возникновение дефектов различной природы может привести к значительному изменению характера проводимости, связанному с увеличением количества свободных или делокализованных электронов, и, следовательно, к увеличению эффективной концентрации носителей заряда на поверхности чувствительных материалов.

При воздействии газовой смеси, содержащей диоксид азота, наиболее высокий отклик наблюдался для образца 5InW. Помимо перечисленных выше факторов, влияющих на чувствительность к СО, в случае NO_2 также следует принять во внимание наличие в структуре материала высокозаряженных состояний $\text{W}^{3+}\text{W}^{5+}$, предположительно обладающих специфической адсорбцией к оксидам азота. Это и может служить причиной смещения максимума чувствительности за счет уменьшения количества таких центров при увеличении содержания добавки оксида индия.

Из рис. 7, а видно также, что введение добавки Co_3O_4 приводило к увеличению сенсорного отклика к СО во всем концентрационном интервале добавки, причем максимум чувствительности наблюдался для образца 5CoW. Образцы оксида вольфрама проявляли *n*-тип отклика к газовым смесям, содержащим СО, образцы оксида кобальта — *p*-тип отклика. Смешанные образцы 5CoW, 15CoW, 25CoW показали *n*-тип отклика к указанной газовой смеси, а образец 50CoW — *p*-тип отклика.

Наблюдаемое увеличение чувствительности к СО, возможно, связано с каталитической активностью оксидов кобальта при окислении СО, H_2 и углеводородов [17—19]. Авторы работы [17] считали, что появление исключительно высокой чувствительности композиций $\text{SnO}_2\text{—Co}_3\text{O}_4$ к СО и водороду обусловлено изменением окислительно-восстановительного состояния Co_3O_4 .

В отличие от композиции $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, в случае композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ следует также принять во внимание возможность формирования *p—n*-гетеропереходов, наличие которых способствует диссоциации молекул газа. В результате частичного переноса электронов между зернами полупроводников *n*- и *p*-типа проводимости изменяется электрическая проводимость материала. В нашем

случае на гетероконтактах $\text{WO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ электроны проводимости должны переходить из зерен WO_3 в зерна Co_3O_4 , приводя к росту удельного электрического сопротивления композиции на воздухе, что и наблюдалось на практике.

При наличии в газовой смеси восстановителей (H_2 , СО, углеводороды) снижение электрического сопротивления для Co_3O_4 выражено заметнее, чем для WO_3 . Таким образом, электроны проводимости преимущественно возвращаются к каталитически активному оксиду Co_3O_4 , приводя к увеличению чувствительности (электронная сенсбилизация) [25]. При увеличении содержания добавки $\text{Co}_3\text{O}_4 > 5\%$ (мас.) наблюдалось снижение чувствительности, что может объясняться увеличением доли высокореактивных областей, затрудняющих диффузию газа в массивных образцах и толстопленочных чувствительных элементах.

Сенсбилизующее действие Co_3O_4 в композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ можно связывать с активацией газоадсорбционных реакций, предусматривающих восстановление Co_3O_4 в сочетании с разрывом *p—n*-переходов.

Сенсорный отклик к NO_2 достигает максимума при содержании в композиции Co_3O_4 5,0 % (мас.), и затем монотонно снижается (см. рис. 7, б). Как следует из рис. 7, г, температурный максимум чувствительности композиции к NO_2 находится вблизи 140 °С. Температурный максимум чувствительности к СО наблюдался вблизи 230 °С.

Снижение газовой чувствительности как к СО, так и к NO_2 также может быть связано с формированием в значительных количествах CoWO_4 (отжиг $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ при 600 °С и выше) или $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ (отжиг $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ при 800 °С и выше).

Высокая газовая чувствительность исследованных оксидных композиций позволяет изготавливать двухэлектродные сенсоры NO_2 с низким порогом чувствительности (менее 1,0 ppm), рабочей температурой <200 °С и удовлетворительным временем срабатывания и восстановления [4, 26]. В ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» изготовлены мало-мощные сенсоры NO_2 (порог обнаружения <<1 ppm в газовой смеси) [2, 3]. Потребляемая мощность сенсоров $\text{WO}_3 + 3\%$ (мас.) In_2O_3 (Si-подложки) составила менее 30 мВт при токе нагрева 51 мА, а сенсоров $\text{WO}_3 + 5\%$ (мас.) Co_3O_4 (Al_2O_3 -подложки) — 85 мВт при токе нагрева 31 мА. Важным отличием сенсоров на основе $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ является существенно более низкое время восстановления исходных показаний (10—20 с) в постоянном режиме нагрева по сравнению с $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ (30—300 с) и с известными по литературным данным системами на основе оксида вольфрама при детектировании 2—11 ppm NO_2 . При определении газовой чувствительности сенсоров на основе $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ не превышало 20 с.

Заключение

Установлена возможность получения стабильной микроструктуры в наногетерогенных композициях $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$. Рост размера зерен WO_3 и In_2O_3 , WO_3 и Co_3O_4 при термической обработке в смешанных композициях замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами.

Совместный отжиг порошков ксерогелей оксидов вольфрама и индия, полученных золь-гель методом, приводит к образованию соединения $\text{In}_2(\text{WO}_4)_2$ при температуре 800—850 °С. В системе $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ при 600—650 °С происходит образование соединения WCoO_4 . Вольфрамат индия неактивен в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. При локализации на поверхности или в поверхностном слое вольфрамат индия нарушает электронное взаимодействие между оксидом вольфрама и оксидом индия и подавляет газоадсорбционную активность (чувствительность к CO , NO_2) оксидной композиции $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$. Образование CoWO_4 в качестве третьей фазы нарушает электронное взаимодействие между оксидом вольфрама и оксидом кобальта и подавляет газоадсорбционную активность (чувствительность к CO , NO_2) оксидной композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$.

Все исследованные композиции $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, содержащие 3,0—50,0 % (мас.) добавки In_2O_3 или Co_3O_4 , обладают более высокой чувствительностью к CO и NO_2 по сравнению с исходными оксидами. Наибольший отклик к NO_2 наблюдался при температуре ~140 °С, к CO — выше 230 °С. Добавка оксида кобальта к оксиду вольфрама в большей степени увеличивает отклик оксида вольфрама к CO , добавка оксида индия — к NO_2 . Увеличение газовой чувствительности и снижение рабочей температуры сенсоров на основе оксидных композиций по сравнению с исходными оксидами может быть объяснено результатом структурного разупорядочения в процессе термической обработки композиции, снижением размеров кристаллитов и увеличением удельной поверхности, а в случае композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$ — также за счет формирования $p\text{—}n$ -переходов.

Библиографический список

- Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V. 121, Iss. 1. P. 18—35. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047
- Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физико-химические свойства газочувствительной оксидной композиции $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$, полученной золь-гель методом // *Вестник БГУ. Серия 2*. 2016. № 3. С. 36—44.
- Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физико-химические свойства оксидной композиции $\text{WO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$, полученной золь-гель методом // *Известия НАНБ. Серия хим. наук*. 2015. № 2. С. 9—13.
- Гайдук Ю. С., Савицкий А. А., Реутская О. Г., Таратын И. А. Полупроводниковые газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и оксида индия // *Нано- и микросистемная техника*. 2018. № 4. С. 232—242.
- Haiduk Yu. S., Khort A. A., Lapchuk N. M., Savitsky A. A. Study of $\text{WO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors // *J. Solid State Chemistry*. 2019. V. 273. P. 25—31. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.02.023

- Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. С. 136—139.
- Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук*. 1961. № 10. С. 1884—1886.
- Кричмар С. И., Безпальченко В. М., Мишекин А. А. Простой метод получения калибровочных газовых смесей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 1. С. 21—22.
- Kang S.-J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Butterworth-Heinemann, 2005. 279 p.
- Kumar V. Bh., Mochanta D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics // *Bull. Mater. Sci.* 2011. V. 34. Iss. 3. P. 435—442. DOI: 10.1007/s12034-011-0117-1
- Nogueira H., Cavalerio A., Rocha J., Trindade T., Pedrosa J. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids // *Mater. Res. Bull.* 2004. V. 39. P. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004
- Shi J., Hu G., Cong R., Bua H., Dai N. Controllable synthesis of $\text{WO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities // *New J. Chem.* 2013. V. 37, Iss. 5. P. 1538—1544. DOI: 10.1039/C3NJ41159A
- Ştefan M., Bica E., Muresan L., Grecu R., Indrea E., M. Trif, Popovici E. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powder prepared by sol-gel route // *J. Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia*. 2010. V. 2, N 1. P. 115—118.
- Nogueira H. I. S., Cavaleiro A. M. V., Rocha J., Trindade T., Pedrosa de Jesus J. D. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids // *Materials Research Bulletin*. 2004. V. 39, Iss. 4—5. P. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004
- Shimizu Y., Matsunaga N., Hyodo T., Egashira M. Improvement of SO_2 sensing properties of WO_3 by noble metal loading // *Sens. and Actuators B: Chem.* 2001. V. 77. P. 35—45. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00669-4
- Sobotta H., Neumann H., Kühn G., Riede V. Infrared lattice vibrations of In_2O_3 // *Crystal Research and Technology*. 1990. V. 25, Iss. 1. P. 61—64. DOI: 10.1002/crat.2170250112
- Liu G. Synthesis, characterization of In_2O_3 nanocrystals and their photoluminescence property // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V. 6, Iss. 6. P. 2162—2170.
- Salavati-Niasari M., Mir N., Davar F. Synthesis and characterization of Co_3O_4 nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate // *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. V. 70, Iss. 5. P. 847—852. DOI: 10.1016/j.jica.2009.07.023
- Sharifi S. L., Shakur H. R., Mirzaei A., Hosseini M. H. Characterization of cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide // *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 9, N 1. P. 51—58. URL: http://www.ijnonline.net/article_3880_cf0693bb7ba98dbdd64b6cb4ae3e88de.pdf
- Wöllenstein J., Burgmair M., Plescher G., Sulima T., Hildenbrand J., Böttner H., Eisele I. Cobalt oxide based gas sensor on silicon substrate for operation at low temperatures // *Sens. Actuators B: Chem.* 2003. V. 93, Iss. 1—3. P. 442—448. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00168-0
- Devadatha D., Raveendran R. Structural and dielectric characterization of nickel-cobalt oxide nanocomposite // *J. Material Sci. Eng.* 2013. V. S11. P. 003. DOI: 10.4172/2169-0022.S11-003
- Tang Ch.-W., Wang Ch.-B., Chien Sh.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS // *Thermochemica Acta*. 2008. V. 473, Iss. 1—2. P. 68—73. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.015
- Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correig X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO_3 thick films // *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. V. 111—112. P. 45—51. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.060
- Pierson R. H., Fletcher A. N., Clair Gantz E. St. Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases // *Analytical Chemistry*. 1956. V. 28, Iss. 8. P. 1218—1239. DOI: 10.1021/ac60116a002
- Choi J.-S., Sakai Go, Shimano K., Yamazoe N. Sensing properties of $\text{SnO}_2\text{—Co}_3\text{O}_4$ composites to CO and H_2 // *Sens. Actuators B: Chem.* 2004. V. 98. P. 166—173. DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.033
- Гайдук Ю. С., Таратын И. А. Сенсор диоксида азота: заявл. на изобр. Респ. Беларусь, МПК G01N 27/407; бюл. 20140371; заявл. 08.07.2014; опубл. 28.02.2016 // *Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. 2016. № 1. С. 44.

Статья поступила в редакцию 25 марта 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 53—66.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-53-66

Structure and gas sensitive properties of oxide compositions WO₃—In₂O₃ and WO₃—CO₃O₄

Yu. S. Haiduk^{1,§}, A. A. Khort², M. A. Makhavikou¹, A. A. Savitsky¹

¹ *Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus*

² *A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
15 Brovki Str., Minsk 220072, Belarus*

Abstract. Nanocrystalline tungsten oxide (WO₃), indium oxide (In₂O₃), cobalt oxide (Co₃O₄) and mixed composites with different WO₃—In₂O₃ and WO₃—Co₃O₄ ratios were obtained by the sol–gel method after calcination of xerogels at 400—600 °C. The morphology, phase composition, and structural features of the materials obtained were studied by X–ray diffraction, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The increase in the gas sensitivity of the joint composition compared to the initial oxides can be explained by a decrease in the crystallite size and an increase in the specific surface, as well as by the dependence of the surface state of the grains on the composition. The highest sensory response to nitrogen dioxide in both compositions lies in the range of 130—150 °C, and to carbon monoxide, above 230 °C. Low–power planar nitrogen dioxide sensors with a sensitivity of << 1 ppm and power consumption ≤ 85 mW were produced.

Keywords: tungsten oxide, indium oxide, cobalt oxide, semiconductor gas sensor

References

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide–based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemistry*. 2007, vol. 121, pp. 18—35. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047
2. Haiduk Y. S., Lomonosov V. A., Savitsky A. A. Physico–chemical properties of oxide composition WO₃—In₂O₃ prepared by the sol–gel method. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016, no. 3, pp. 36—44 (In Russ.). URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/171465>
3. Haiduk Yu. S., Lomonosov V. A., Savitsky A. A. Physico–chemical properties of oxide composition WO₃—Co₃O₄, prepared by the sol–gel method. *Izvestiya Natsional'noi Akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2015, no. 2, pp. 9—13. (In Russ.). URL: <https://vestichem.belnauka.by/jour/article/viewFile/148/148>
4. Haiduk Y. S., Savitsky A. A., Reutskaya O. G., Taratyn A. A. Semiconductor gas sensors based on the composition of tungsten oxide and indium oxide. *Nano– i mikrosistemnaya tekhnika*. 2018, no. 4, pp. 232—242. (In Russ.)
5. Haiduk Yu. S., Khort A. A., Lapchuk N. M., Savitsky A. A. Study of WO₃—In₂O₃ nanocomposites for highly sensitive CO and NO₂ gas sensors. *J. Solid State Chemistry*. 2019, vol. 273, pp. 25—31. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.02.023
6. Iveronova V. I., Revkievich G. P. Theory of X–ray scattering. Moscow: Izdatelstvo Mokovskogo universiteta, 1978. 278 p. (pp. 136—139). (In Russ.)
7. Klyachko–Gurvich A. L. A simplified method for determining the surface by air adsorption. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*. 1961, no. 10, pp. 1884—1886. (In Russ.)
8. Krichmar S. I., Bezpall'chenko V. M., Mishekin A. A. A simple method for obtaining calibration gas mixtures. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2008, vol. 74, no. 1, pp. 21—22. (In Russ.)
9. Kang S.–J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Butterworth–Heinemann, 2005. 279 p.
10. Kumar V. Bh., Mochanta D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics. *Bulletin of Material Science*. 2011, vol. 34, no. 3, pp. 435—442. DOI: 10.1007/s12034-011-0117-1
11. Noguera H., Cavalerio A., Rocha J., Trindade T., Pedrosa J. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin*. 2004, vol. 39, pp. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004
12. Shi J., Hu G., Cong R., Bu H., Dai N. Controllable synthesis of WO₃·nH₂O microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities. *New J. Chemistry*. 2013, vol. 37, no. 5, pp. 1538—1544. DOI: 10.1039/C3NJ41159A
13. Ştefan M., Bica E., Muresan L., Grecu R., Indrea E., Trif M., Popovici E. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powder prepared by sol–gel route. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2010, vol. 2, no. 1, pp. 115—118.
14. Nogueira H., Cavaleiro A., Rocha J., Trindado T., Pedrosa de Jesus J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin*. 2004, vol. 39, pp. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004
15. Shimizu Y., Matsunaga N., Hyodo T., Egashira M. Improvement of SO₂ sensing properties of WO₃ by noble metal loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, vol. 77, pp. 35—45. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00669-4
16. Sobotta H., Neumann H., Küchn G., Riede V. Infrared lattice vibrations of In₂O₃. *Crystal Research and Technology*. 1990, vol. 25, no. 1, pp. 61—64. DOI: 10.1002/crat.2170250112
17. Liu G. Synthesis, characterization of In₂O₃ nanocrystals and their photoluminescence property. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2011, vol. 6, no. 6, pp. 2162—2170. URL: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6062162.pdf>
18. Salavati–Niasari M., Mir N., Davar F. Synthesis and characterization of Co₃O₄ nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate. *J. Phys. Chem. Solids*. 2009, vol. 70, no. 5, pp. 847—852. DOI: 10.1016/j.jica.2009.07.023
19. Sharifi S. L., Shakur H. R., Mirzaei A., Hosseini M. H. Characterization of cobalt oxide Co₃O₄ nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013, vol. 9, no. 1, pp. 51—58. URL: http://www.ijnnonline.net/article_3880_cf0693bb7ba98dbdd64b6cb4ae3c88de.pdf
20. Wöllenstein J., Burgmair M., Plescher G., Sulima T., Hildenbrand J., Böttner H., Eisele I. Cobalt oxide based gas sensor on silicon substrate for operation at low temperatures. *Sens. Ac-*

Information about authors:

Yulyan S. Haiduk^{1,§}: Researcher (j_hajduk@bk.ru); **Alexander A. Khort**²: Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (khort.alexander@gmail.com); **Maxim A. Makhavikou**¹: Junior Researcher (m.mohovikov@gmail.com); **Alexander A. Savitsky**¹: Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry (asavitsky@yandex.ru)

§ Corresponding author

tuators B: Chem., 2003, vol. 93, no. 1–3, pp. 442–447. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00168-0

21. Devadatha D., Raveendran R. Structural and dielectric characterization of nickel–cobalt oxide nanocomposite. *J. Material Sci. Eng.*, 2013, vol. S11, pp. 003. DOI: 10.4172/2169-0022.S11-003

22. Tang Ch.–W., Wang Ch.–B., Chien Sh.–H. Characterization of cobalt oxides studied by FT–IR, Raman, TPR and TG–MS. *Thermochimica Acta*, 2008, vol. 473, no. 1–2, pp. 68–73. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.015

23. Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Corrieg X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2005, vol. 111–112, pp. 45–51. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.060

24. Pierson R. H., Fletcher A. N., Clair Gantz E. St. Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases. *Analytical Chemistry*, 1956, vol. 28, no. 8, pp. 1218–1239. DOI: 10.1021/ac60116a002

25. Choi J.–S., Sakai Go, Shimano K., Yamazoe N. Sensing properties of SnO₂–Co₃O₄ composites to CO and H₂. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2004, vol. 98, pp. 166–173. DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.033

26. Haiduk Yu. S., Taratyn I. A. Nitrogen dioxide sensor. Application for the invention of the Republic of Belarus. МПК G01N 27/407; № а 20140371; appl. 08.07.2014; publ. 28.02.2016. *Aficyjny biulietėń Nacyjanalaha centra inteliectualnajaŭlasnasci Respubliki Bielaruś*, 2016, no. 1, p. 44. (In Russ.)

Received March 25, 2019

* * *