

сколько более 0,1 мм, а применённые методы обработки измерительного сигнала и параметры дополнительных воздействий обеспечивают измерение параметров диффузионных и ионно-легированных слоёв толщиной от 0,1 до 10 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существенным преимуществом зондовых зарядочувствительных методов является их бесконтактность, что позволяет возвращать исследованные пластины в производственный процесс и исключает необходимость использования пластин-спутников. Это также обеспечивает возможность исследования «биографии» пластин в процессе технологии изготовления приборных структур, процессов модификации дефектов технологическими операциями, их влияния на параметры материала и приборных структур, и, в конечном итоге, на процент выхода годных приборов с учетом локализации отклонений контролируемых параметров материала от допустимых значений. В ходе эксплуатации установок практически подтверждена возможность контроля параметров ионно-легированных и диффузионных слоёв субмикронной толщины, что недоступно другим неразрушающим методам контроля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Schroder, D.K. Semiconductor Material and Device Characterization / D.K. Schroder // Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc. – 2006. – 790 p.
2. Характеризация электрофизических свойств границы раздела кремний-двуокись кремния с использованием методов зондовой электротометрии / В.А. Пилипенко [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2017, Т. 8, № 4. – С. 344–356.
3. Зондовые электротометрические методы для измерения удельного электрического сопротивления ионно-легированных и диффузионных слоёв / А.К. Тявловский [и др.] // Приборостроение: материалы 12 между-нар. науч.-техн. конф., Минск, 13–15 ноября 2019 г. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: О. К. Гусев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 36–38.
4. Influence of rapid thermal treatment of initial silicon wafers on the electrophysical properties of silicon dioxide obtained by pyrogenous oxidation / V.A. Pilipenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V. 23, № 3. – P. 283–290. DOI: 10.1615/HighTempMatProc. 2019031122.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ГРАФЕНОМ

А. А. Хорт¹, А. А. Савицкий², Ю. С. Гайдук², Н. М. Лапчук²,
А. Е. Усенко², В. В. Паньков²

¹⁾ *KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 100-44, Sweden*

²⁾ *Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: j_hajduk@bk.ru*

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, электронного парамагнитного резонанса исследована структура и морфология композиции оксида вольфрама с графеном. Оксид вольфрама был получен зольгель методом, графен - методом горения в растворе. Сделан вывод о структурном разупорядочении и формировании более сложной дефектной структуры в образцах

композиций по сравнению с исходными оксидами. Высказаны предположения о природе парамагнитных центров с различными значениями g -факторов.

Ключевые слова: оксид вольфрама; графен; парамагнитные центры; газовые сенсоры.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF A GAS-SENSITIVE TUNGSTEN OXIDE COMPOSITION WITH GRAPHENE

A. A. Khort¹, A. A. Savitsky², Yu. S. Haiduk², N. M. Lapchuk²,
A. E. Usenka², V. V. Pankov²

¹⁾ KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 100-44, Sweden

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: Yu. S. Haiduk (j_hajduk@bk.ru)

Using the methods of x-ray phase analysis, scanning and transmission microscopy, electron paramagnetic resonance, the structure and morphology of the composition of tungsten oxide with graphene were studied. Tungsten oxide was obtained by the sol-gel method, graphene – by solution combustion synthesis. The conclusion is drawn about the structural disordering and the formation of a more complex defective structure in the samples of the compositions in comparison with the initial oxides. Assumptions are made about the nature of paramagnetic centers with different values of g -factors.

Key words: tungsten oxide; grapheme; paramagnetic centers; gas sensors.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее исследовалась структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO_3 - In_2O_3 [1] и WO_3 с добавкой углеродных нанотрубок [2]. Композиции были получены золь-гель методом. В первом случае композиция использована для создания чувствительных сенсоров диоксида азота, а композиция WO_3 с углеродными нанотрубками – для изготовления чувствительных сенсоров диоксида азота и горючих газов. В настоящей работе представлены результаты исследования газовой чувствительности WO_3 с добавкой графенометаллического композита [3]. Чувствительность данного материала к NO_2 и парам органических растворителей в сопоставимых условиях (на образцах в виде газопористых таблеток) превышает чувствительность исследованных ранее материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение WO_3 золь-гель методом описано в [2, 3]. Графено-металлический композит G_{Cu} с содержанием наночастиц металла не более 25 % мас был получен методом горения в растворе (ИТМО им. А.В. Лыкова) и введен в гель вольфрамовой кислоты на стадии сушки на воздухе при $T < 100^\circ C$.

Таблетки диаметром 10 мм, толщиной 3,5 мм, массой 0,7–0,8 г прессовались из порошка ксерогеля вольфрамовой кислоты с добавкой 2 % мас G_{Cu} с применением канифоли в качестве органического связующего. Давление гидравлического пресса составляло 150 кПа. После спекания таблеток на воздухе при $450^\circ C$ (2 ч) на обе поверхности наносилась серебряная паста для улучшения электрического контакта. Электрическое сопротивление образцов измеряли в интервале 100 – $250^\circ C$ двухзондовым методом в корундовой ячейке, помещенной в трубчатую печь с терморегулято-

ром. Сенсорный отклик S определяли как $S = R_a/R_g$ для паров органических растворителей и как $S=R_g/R_a$ для диоксида азота, где R_a – сопротивление образца на воздухе, R_g – сопротивление в газовой среде.

Рентгенографические исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН–3 (Co-K α –излучение). ОКР (размер кристаллитов) определяли по формуле Дебая–Шеррера. ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–4000 см⁻¹ с точностью ± 1 см⁻¹. Запись производили методом диффузионного отражения при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Метод СЭМ применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов. Образцы изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношения концентрации атомов металлов в образцах. Метод ПЭМ применяли для изучения размеров и морфологии структуры композиций на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ.

Спектры ЭПР образцов регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X–2543 с резонатором Н₁₀₂ в X-диапазоне при комнатной температуре. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения в резонаторе $\sim 9,3$ ГГц контролировалась частотомером, поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса. Для контроля изменения добротности резонатора использовался закрепленный на его стенке ориентированный монокристалл рубина (Al₂O₃:Cr).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, высушенный при 20 °С ксерогель, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту (H₂WO₄·H₂O). После 2 часовой термообработки при 450 °С на приведенных на рис. 1, *a* рентгенограммах появляются пики, относящиеся только к моноклинной структуре WO₃. Рентгенограммы характеризуются сильно уширенными полосами характеристических пиков, с размерами ОКР $d = 7\text{--}8$ нм (для WO₃ без добавки в тех же условиях отжига – $d = 38$ нм).

Полосы поглощения на ИК-спектре (рис. 1, *б*) связаны с колебаниями адсорбированной воды. Полоса поглощения вблизи 3500 см⁻¹, вероятно относится к поглощению структурных OH-групп. Наличие остаточных поверхностных OH-групп в порошках WO₃, содержащих добавку Gr_{Cu} также способствует повышенной газoadсорбционной активности материала.

Записанный при комнатной температуре и приведенный на рис. 2 спектр ЭПР порошка индивидуального WO₃, прошедшего термообработку при 450 °С (2 ч) содержит единственный слабовыраженный узкий сигнал с $g = 2,0753$ и шириной 43,93 Гс.

Материал с добавкой Gr_{Cu} (см. рис. 2, *б*) после отжига при 450 °С, 2 ч содержит значительное количество парамагнитных дефектов, которые фиксируются методом ЭПР при комнатной температуре и отсутствуют в порошке WO₃ без добавки. В частности, обнаруживаются широкая линия с $g = 2,30225$ (резонансное поле $H_{\text{рез.}} = 2891,55$ Гс, ширина линии $\Delta H = 338,92$ Гс) и узкая линия с $g = 2,08247$ (резонансное поле $H_{\text{рез.}} = 3196,72$ Гс, ширина линии $\Delta H = 73,83$ Гс).

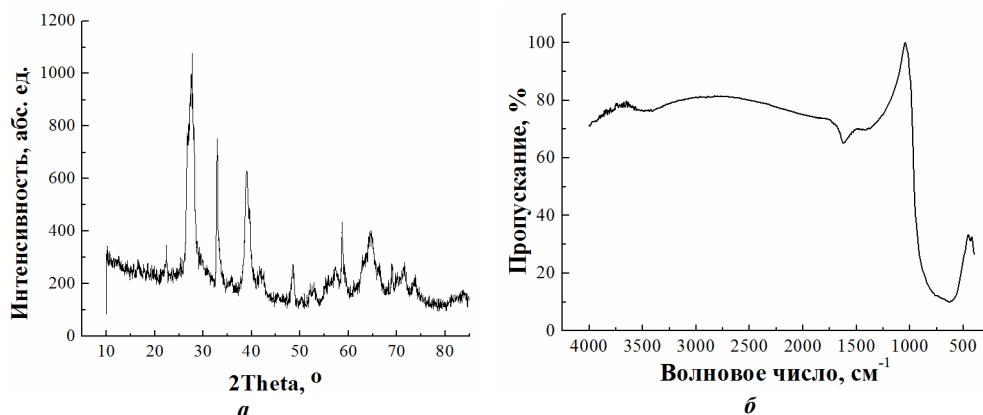


Рисунок 1. – Спектр РФА (а) и ИК-спектр (б) композита WO₃/GrCu (2 % мас)

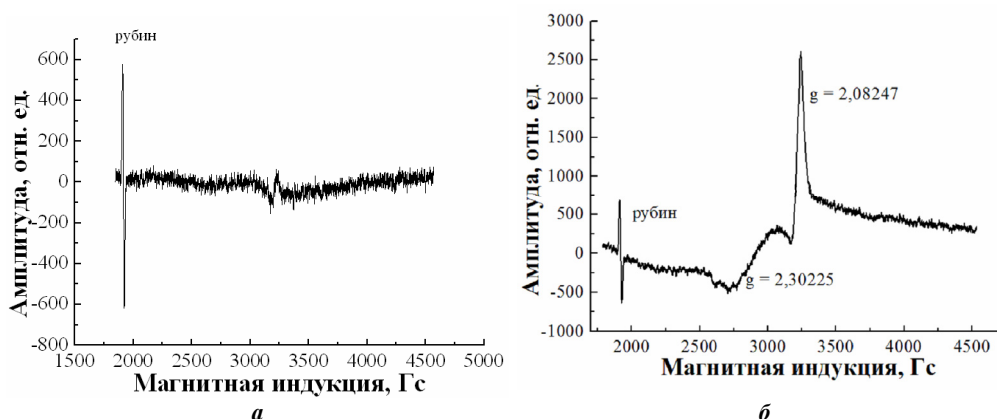


Рисунок 2. – Обзорный спектр ЭПР при 300 К: а) WO₃, б) WO₃/GrCu (2 % мас.), 450 °С, 2 ч

Сигналы, соответствующие узкой линии по значению g -фактора, является характерным для дырочных центров и их ассоциатов, анион-радикальных форм кислорода, а также для F -центров (электронов, локализованных на электронной вакансии). Заметное отклонение фактора Ландэ от g_e для сигнала, соответствующего широкой линии, может свидетельствовать в пользу образования частично восстановленных соединений вольфрама.

На рис. 3 представлены зависимости сенсорного отклика образцов WO₃ и WO₃ с добавкой графенометаллического композита для ряда газозвушных смесей от времени воздействия газовой смеси. Во всех случаях наблюдается заметное (в 3 и более раз) возрастание сенсорного отклика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в оксид вольфрама получаемый золь-гель методом добавки графенометаллического (медь + никель) композита приводит к существенному возрастанию чувствительности к газам окислительной и восстановительной природы. Исследование методом ЭПР подтверждает выводы о структурном разупорядочении и формировании сложной дефектной структуры в полученном материале. Значительное уве-

личение концентрации парамагнитных дефектов в оксиде вольфрама является одной из непосредственных причин увеличения их газоадсорбционной активности. Другими причинами возрастания газовой чувствительности является уменьшение размеров кристаллитов и, как следствие, увеличение удельной поверхности, а также присутствие после отжига остаточных поверхностных ОН-групп.

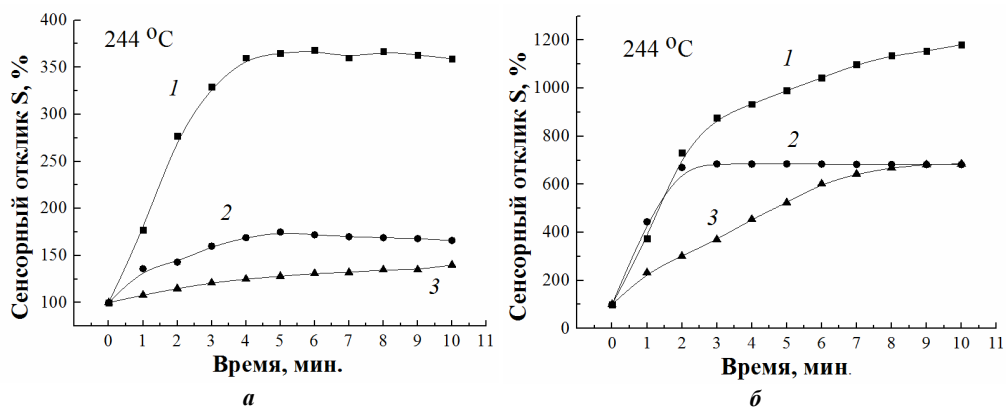


Рисунок 3. – Сенсорный отклик образцов различного состава: а) WO₃, б) WO₃ + 2 % мас. Gr_{Cu}: 1 – 45 000 ppm ацетона; 2 – 45 000 ppm изопропанола; 3 – 4 ppm NO₂ (в воздухе)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Haiduk Yu. S. Study of WO₃–In₂O₃ nanocomposites for highly sensitive CO and NO₂ gas sensors / Yu. S. Haiduk [at al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 273. – P. 25–31 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.023>.
2. Гайдук Ю. С. Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок / Ю. С. Гайдук [и др.] // Приборы и методы измерений. 2016. – Т. 7, № 1. С. 127–138.
3. Khort A. A. Graphene@metal nanocomposites by solution combustion synthesis / A. A. Khort [at al.] // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59, Is.9, P. 6550–6565. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00673>.