

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Ю. С. Гайдук<sup>1</sup>, Н. М. Лапчук<sup>1</sup>, В. А. Ломоносов<sup>2</sup>, А. А. Савицкий<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: j\_hajduk@bk.ru

<sup>2)</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19,  
220072 Минск, Беларусь, e-mail: lva@lut.by

Методом электронного парамагнитного резонанса при комнатной температуре исследованы образцы оксидных газочувствительных композиций WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>. 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 фактора спектроскопического расщепления (*g*-фактора).

**Ключевые слова:** оксид индия; оксид вольфрама; парамагнитные центры; газовые сенсоры.

## INVESTIGATION OF GAS-SENSITIVE COMPOSITIONS WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> BY THE METHOD OF ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE

Yu. S. Haiduk<sup>1</sup>, N. M. Lapchuk<sup>1</sup>, V. A. Lomonosov<sup>2</sup>, A. A. Savitsky<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup> Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus,  
P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus

Corresponding author: Yu.S. Haiduk (j\_hajduk@bk.ru)

The samples of oxide gas sensitive compositions WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> were studied by electron-paramagnetic resonance at room temperature. A conclusion is drawn about structural disordering and the formation of a more complex defect structure in sample compositions as compared with the initial oxides. The assumptions about the nature of paramagnetic centers with different spectroscopic splitting factor (*g*-factor) are suggested.

**Key words:** indium oxide; tungsten oxide; paramagnetic centers; gas sensors

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее исследовалась структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 2] и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> [3]. Установлено, что в интервале 200 – 800 °С (2 ч) формируется гетерогенный двухфазный материал, состоящий из моноклинной фазы WO<sub>3</sub> и кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в интервале 800–850 °С происходит синтез соединения In<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Обнаружено увеличение газовой чувствительности композиций WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> к газам восстановительной (CO) и окислительной (NO<sub>2</sub>) природы, что было связано с выраженным структурным разупорядочением.

дочением (ТГ-ДТА, ИК-спектроскопия) и снижением размеров кристаллитов (РФА-анализ) образцов композиций по сравнению с исходными оксидами, а также увеличением удельной поверхности (метод низкотемпературной адсорбции азота). В настоящей работе структурное разупорядочение указанных композиций исследовалось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при комнатной температуре.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика получения образцов описана в [2, 3]. Спектры ЭПР образцов регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X-2543 с резонатором  $H_{102}$  в X-диапазоне при комнатной температуре. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения в резонаторе ~ 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 ( $Al_2O_3:Cr$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах  $WO_3$  (рисунок 1) в интервале 500–5000 Гс наблюдаются два сигнала со следами сверхтонкой структуры. Сигнал с большей интенсивностью проявляется в малых полях (~ 1500 Гс), имеет значение  $g = 4,28252$  и ширину линии 79,93 Гс. Более слабый сигнал в средних полях (~ 3300 Гс) имеет  $g = 2,0753$  и ширину 43,93 Гс. Форма сигнала с  $g = 2,0753$  является характерной для дырочных центров и их ассоциатов, а также  $F$ -центров.

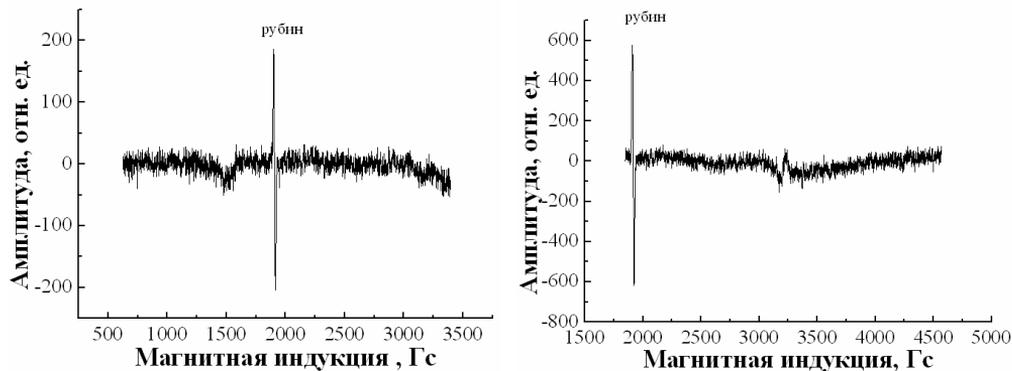
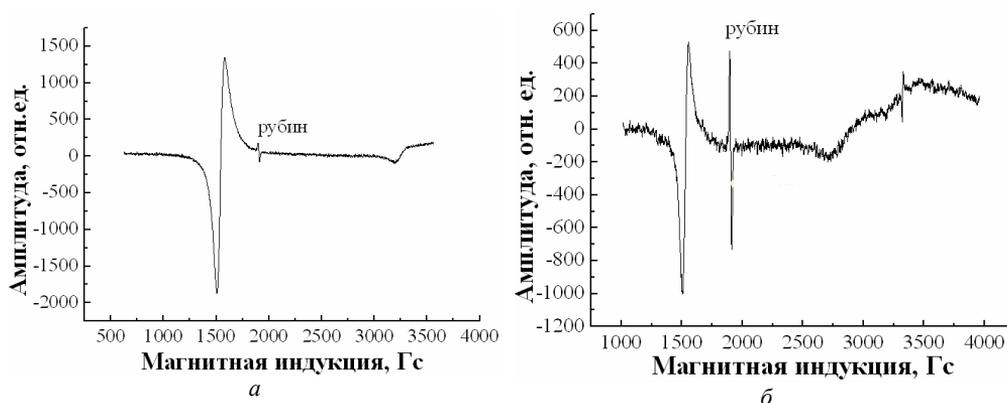


Рисунок 1. – Спектры ЭПР образца  $WO_3$  (отжиг 600 °С, 2 ч)

Для дырочных центров характерно снижение интенсивности при воздействии газов-восстановителей и уширение – в кислородосодержащей атмосфере. Напротив, для частично восстановленных состояний металла ( $W^{5+}$  и др.) изменение интенсивности сигнала в газовых средах выражено заметно слабее. В пользу образования частично восстановленных состояний вольфрама может свидетельствовать анизотропия сигнала, наличие следов сверхтонкой структуры и заметное отклонение  $g$ -фактора от значения  $g_e$  для свободного электрона. Плохое разрешение сверхтонкой структуры может быть следствием делокализации неспаренного электрона по нескольким атомам вольфрама в узлах решетки. В случае взаимодействия неспаренного электрона с двумя ядрами в спектре ЭПР появляется  $2(2J + 1)$  линий сверхтонкой структуры с

расщеплением  $A/2$ . Малая интенсивность линий сверхтонкой структуры и слабое разрешение линий не позволяют достоверно охарактеризовать возможные структуры дефектов и их ассоциатов. Сигнал с  $g = 2,0753$  может быть отнесен к неэквивалентным ионизированным состояниям вольфрама в узлах кристаллической решетки и локализованным на них и соседних атомах избыточным электронам.

В спектре ЭПР образца  $\text{In}_2\text{O}_3$  (отжиг  $200^\circ\text{C}$ , 2 ч) в интервале 500–3000 Гс также наблюдаются два хорошо выраженных сигнала (рисунок 2, а).



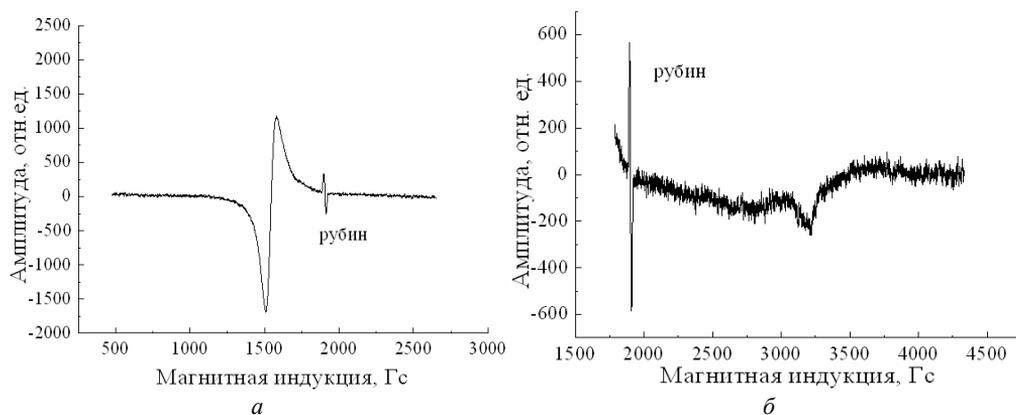
**Рисунок 2. – Спектры ЭПР образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$ :  
а) отжиг  $200^\circ\text{C}$ , 2 ч; б) отжиг  $600^\circ\text{C}$ , 2 ч**

Сигнал с большой интенсивностью в малых полях ( $\sim 1500$  Гс) имеет значение  $g = 4,30642$  и ширину линии  $72,10$  Гс. Более слабый сигнал в средних полях ( $\sim 3300$  Гс) имеет  $g = 2,04076$  и ширину  $104,51$  Гс. Отжиг образца при  $600^\circ\text{C}$  приводит к существенному снижению интегральной интенсивности обоих сигналов (рис. 2, б). Форма и значение  $g$ -фактора сигнала, близкого к  $g_e$ , позволяют предположить его связь с наличием радикалов  $\text{NO}_2^\bullet$  в структуре оксида ( $g = 2,003$ ). На связь сигнала с  $\text{NO}_2^\bullet$  указывает также снижение интенсивности с увеличением температуры отжига.

Отжиг на воздухе образцов композиции  $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , независимо от содержания  $\text{In}_2\text{O}_3$  (5,0, 25,0, 50,0, 75,0 % мас.) при  $600^\circ\text{C}$  (2 ч), приводил к возникновению значительно более интенсивных сигналов в области средних и высоких полей (с  $g$ -факторами, близкими  $g_e$ ), по сравнению с исходными оксидами.

Интенсивность сигналов с высоким  $g$ -фактором (с существенным вкладом  $L$ -фактора, или орбитального фактора), также значительно выше во всех образцах совместной композиции (25, 75, 97 % мас.  $\text{WO}_3$ , отжиг  $600^\circ\text{C}$ ). Кроме того, для образца  $\text{In}_2\text{O}_3$  интенсивность таких сигналов заметно снижается с увеличением температуры отжига образца от  $200$  до  $600^\circ\text{C}$ . Изучение литературных источников позволяет допустить формирование в процессе отжига нанокристаллов металлического индия [4], однако более вероятным представляется возможность формирования парамагнитных и ферромагнитных частиц из примесей совместно осаждаемых с  $\text{In}(\text{OH})_3$  гидроксидов железа или никеля, содержание которых нормируется техническими условиями на используемый оксид индия, до  $5 \times 10^{-3}$  % для каждой примеси.

Как и в случае композиции  $WO_3$ – $In_2O_3$ , на спектрах образцов композиции  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$  (4,0 % мас.  $Ga_2O_3$ ) и  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$ – $WO_3$  (4,0 % мас.  $Ga_2O_3$ , 5,0 % мас.  $WO_3$ ) фиксируются сигналы с  $g = 2,1393$ ,  $g = 2,3585$ , относящиеся, вероятно, к дефектам типа ионизированных кислородных вакансий, дырочных центров или их комбинаций ( $O^-$ ,  $(W-O)^{5+}$  и др.). Вместе с тем в образцах композиции  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$  фиксируются и сигналы с высокими значениями  $g$ -фактора ( $g = 4,2751$ ), предполагающими наличие вклада орбитальной составляющей.



**Рисунок 3. – Спектры ЭПР образцов композиции  $WO_3$ – $In_2O_3$  (25,0 % мас.  $In_2O_3$ )**

Для обеих композиций на рисунках 2, б и 3, б в спектрах ЭПР регистрируются широкие линии (порядка 1000 Гс (рис. 2, б) и порядка 700 Гс (рис. 3, б)), свидетельствующие о присутствии фазы с сильным обменным взаимодействием, характерным для ферромагнетиков. Однако с добавлением 5,0 % мас.  $WO_3$  эта фаза модифицируется, приводя, как видно из спектров, к сужению линии и увеличению  $g$ -фактора. В литературе отсутствуют сведения о влиянии  $WO_3$  на формирование сложных сигналов в оксидных композициях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом ЭПР образцов газочувствительных композиций  $WO_3$ – $In_2O_3$  и  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$ – $WO_3$  подтверждает выводы о структурном разупорядочении и формировании более сложной дефектной структуры в образцах композиций по сравнению с  $WO_3$  и  $In_2O_3$ . Значительное увеличение концентрации парамагнитных дефектов в образцах совместных композиций является одной из непосредственных причин увеличения их газоадсорбционной активности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гайдук, Ю. С. Структура и газочувствительные свойства оксидной композиции  $WO_3$ – $In_2O_3$  / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12 – 13 окт. 2016 г. / редкол. : В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2016. – С. 43 – 47.
2. 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. Серия 2. – 2016, № 3 – С. 36 – 44.

3. 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 // Известия НАНБ. Серия хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 146–153.
4. Joseph, S. A study of crystallographic phases in non-stoichiometric (oxygen deficiency) indium oxide thin films / S. Joseph, S. Berger // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52, Issue 4. – P. 1988–1995.

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ НА СИТАЛЛОВОЙ ПОДЛОЖКЕ

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: Lukashevich@bsu.by*

Приводятся результаты исследования методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии морфологии поверхности и магнитной микроструктуры тонких пленок пермаллоя с магнитным упорядочением, полученных на ситалловой подложке методом ионно-лучевого распыления. Показано, что при толщинах пленок в интервале 80–280 нм шероховатость пленок не более чем в два раза превышает шероховатость подложки, и не превышает 23 нм. Изменение геометрии пленки от диска до прямоугольного параллелепипеда приводит к изменению магнитной микроструктуры от квазисферической до полосковой с перпендикулярной магнитной анизотропией и размерами доменов и доменных стенок около 0,5 мкм.

**Ключевые слова:** пермаллой; подложка; пленка; ситалл, шероховатость; магнитная микроструктура.

## SURFACE MORPHOLOGY AND MAGNETIC MICROSTRUCTURE OF PERMALLOY FILMS ON SETAL SUBSTRATE

V. I. Golovchuk, M. G. Lukashevich

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus  
Corresponding author: V. I. Golovchuk (Lukashevich@bsu.by)*

The results of atomic-and magnetic-force microscopy of permalloy films prepared by means of ion-beam sputtering into setal substrates are presented. It is shown, that at film thicknesses of 80–280 nm, the roughness of the films is higher than the roughness of the substrate. The change in the geometry of the film from the disk to the rectangular parallelepiped leads to a change in the magnetic microstructure from the quasispherical to the striped with the perpendicular magnetic anisotropy and the dimensions of the domains and domain walls about 0.5  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** permalloy; substrate; film; roughness; magnetic microstructure.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия не ослабевает интерес к изучению всего спектра электрофизических характеристик тонко- и многослойных твердотельных структур с магнитным упорядочением и разными механизмами переноса заряда при проявлении