

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ХРОМИТА ГАДОЛИНИЯ И ХРОМИТА ЛАНТАНА С ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Я. М. Немых, В. Ф. Кострюков, И. Н. Горбунов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 28.06.24 г.

Аннотация. Одним из наиболее перспективных направлений развития использования полупроводниковых газовых сенсоров является применение в качестве сенсорного слоя материалов со структурой перовскита. Основная задача состояла в синтезе нанопорошков хромитов лантана и гадолиния с последующим исследованием фазового состава, элементного состава и газочувствительных свойств. Методом синтеза выступал метод Печини, который позволяет получать порошки с размером частиц в пределах 10-100 нм, что характерно для наноразмерных объектов. Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА), элементный состав – методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА), размеры полученных наночастиц были измерены методом динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Газочувствительные свойства были установлены по изменению удельного поверхностного сопротивления тонких пленок хромитов лантана и гадолиния, сформированных из синтезированных нанопорошков методом Spin Coating. Удельное поверхностное сопротивление было определено четырехзондовым методом Ван-дер-Пау. Исследования показали, что полученные нанопорошки являются однофазными, содержат только целевую фазу и обладают структурой перовскита (РФА). Элементный состав нанокристаллов хромита лантана и хромита гадолиния близок к стехиометрическому (ЛРСМА). Для всех синтезированных образцов установлен недостаток по кислороду (вакансионное разупорядочение). Более близким к стехиометрическому составу обладает хромит лантана. Результаты определения размера частиц методами ДРС и ПЭМ хорошо коррелируют между собой. Средние значения размера частиц составляют для $GdCrO_3$ 60-70 нм. Для хромита лантана частицы более агломерированы и их размер лежит в пределах 250-300 нм. Анализ газочувствительных свойств синтезированных образцов показал, что для обоих хромитов максимальный сенсорный сигнал проявляется для CO при 180°C, а для NH_3 при 280°C. При этом хромит лантана имеет более высокое значение сенсорного сигнала по сравнению с хромитом гадолиния, как на угарный газ, так и на пары аммиака.

Ключевые слова: нанопорошок, газовый сенсор, газочувствительность, перовскит, редкоземельные металлы, хромиты

Высокие темпы развития химической промышленности приводят к открытию и введению новых методов синтеза с использованием опасных для человека веществ. Для контроля выбросов вредных газов в атмосферу и для обеспечения безопасности на производствах требуются новые виды газовых сенсоров [1]. Подобная необходимость стимулирует расширение перечня веществ применяемых для детектирования опасных газов, таких как угарный газ (CO) и пары аммиака (NH_3).

В настоящее время основным материалом полупроводниковых газовых сенсоров является ок-

сид олова (SnO_2) [2]. Однако, в силу длительного использования, оксид олова постепенно, несмотря на различные методы его модификации [3], начинает себя изживать, тем самым рождая потребность в новых видах сенсоров, в основе которых лежат как оксиды других металлов, так и их сложные комбинации.

Оксид цинка типичный полупроводник n-типа, обладает уникальными характеристиками, необходимыми для идеального газового датчика, такими как широкая запрещенная зона 3.37 эВ, большая энергия связи экситонов 60 МэВ, высокая подвижность электронов, фотоэлектрический отклик, отличная химическая и термическая стабильность.

При этом ZnO обладает низкой стоимостью, нетоксичностью, простотой приготовления и пригодностью для массового производства [4, 5].

Оксид индия является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 2.89 эВ и является материалом, применяемым в качестве сенсора для различных окисляющих газов, таких как O_3 , O_2 , оксиды азота, а также для восстановительных газов, таких как CO или H_2 . В In_2O_3 за электронную проводимость ответственны собственные кислородные вакансии. Химическая адсорбция форм кислорода в условиях окружающей среды (т. е. в присутствии воздуха) создает внешние поверхностные акцепторные состояния, которые иммобилизуют электроны зоны проводимости из приповерхностной области, что приводит к изменению внутреннего сопротивления [6].

Оксид меди (CuO) – это простейший полупроводник p-типа с шириной запрещенной зоны порядка 2.2 эВ. Данный материал представляет большой интерес в области газосенсорных технологий, так как способен детектировать продукты горения (CO , CO_2 , NO и NO_2), сильные окисляющие газы (O_2 , O_3) и различные органические соединения в большом диапазоне концентраций [7-9].

Оксид никеля – это полупроводник, относящийся к классу широкозонных полупроводников, с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.72 – 1.90 эВ. NiO широко применяется для создания газовых сенсоров, а его особенностью является снижение селективности и повышение величины сенсорного сигнала к определенному газу с ростом температуры. Тонкие пленки оксида никеля применяются в качестве детекторов формальдегида ($HCHO$), оксидов азота (NO , NO_2), а также водорода (H_2) [10-12].

Смешанный оксид кобальта – считается одним из наиболее эффективных полупроводников p-типа и наиболее перспективных функциональных материалов во многих технологических областях, таких как гетерогенный катализ, суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы и особенно газовые датчики. Co_3O_4 является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 1.48 до 2.19 эВ. Особенность данного соединения состоит в том, что оно представляет собой комбинацию оксидов кобальта, которые способны кристаллизоваться в структуру перовскита или шпинели [13, 14].

Потребность в селективности детекторов приводит к поиску более сложных структурных соединений, одним из которых является перовскит

– орторомбическая структура пространственной группы $Pbmn$ с общей формулой ABO_3 .

Существует широкое разнообразие газосенсоров со структурой перовскита, способных детектировать различные газы и легколетучие соединения.

Основными типами газосенсоров на основе соединений со структурой перовскита являются:

- Ферриты редкоземельных элементов (РЗЭ) [15, 16];
- Кобальтиты РЗЭ [17];
- Станниты элементов IIА группы [18, 19];
- Манганиты РЗЭ [20];
- Хромиты РЗЭ [21].

К настоящему времени самым малоизученным классом с точки зрения газочувствительных свойств являются хромиты, что во многом связано со сложностью их синтеза, классическим для других соединений со структурой перовскита, золь-гель методом [22-24].

Исходя из этого, целью работы является синтез нанопорошков систем $La - Cr - O$ и $Gd - Cr - O$ со структурой перовскита цитратным методом, обладающих газочувствительными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Одним из самых простых и дешевых методов синтеза нанопорошков со структурой перовскита является цитратный метод. В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: нитрат гадолиния (III) 6-ти водный $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.); нитрат хрома (III) 9-ти водный $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.); нитрат лантана (III) 6-ти водный $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.); гидроксид аммония NH_4OH ($\omega = 28\%$); лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (х.ч.).

Методика синтеза

Для синтеза хромита лантана и хромита гадолиния был выбран метод соосаждения, используемый для синтеза оксидных нанопорошков, обладающий следующими преимуществами: получение порошков с требуемым размером и структурой, химической однородностью, относительно низкой температурой процесса и продолжительностью термообработки, а также экономичностью. Данный метод успешно используется для синтеза соединений со структурой перовскита, в том числе и в нашей лаборатории [25, 26].

К 350 мл воды при перемешивании прилили раствор исходных солей – нитрата лантана и нитрата хрома объемом 50 мл. После введения солей раствор кипятили в течение 10 минут, при этом раствор приобрел темно-зеленый цвет. Полученный золь охладили до комнатной температуры. Затем при

постоянном перемешивании по каплям (1 капля в секунду) добавляли осадитель – гидроксид аммония. После образования осадка в систему прилили лимонную кислоту, предварительно растворенную в 50 мл воды, и нагрели до полного выпаривания воды. После чего полученную органическую соль сожгли с образованием сажи. Полученную сажу отожгли в муфельной печи при температуре 900°C в течение 4-х часов, после чего в тигле остался чистый нанопорошок хромита лантана зеленого цвета. Методика синтеза хромита гадолиния аналогична.

Для исследования электрофизических свойств синтезированных нанопорошков, они были подвергнуты диспергации в этиловом спирте с добавлением бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) до образования пасты, а затем методом spin-coating (установка SpinNXG-P1H) нанесены на токопроводящий элемент (кремниевую пластину) и отожжены в течение 1 часа при температуре 100°C. Режим нанесения обеспечивал фиксированную толщину получаемых пленок $150 \pm 5\%$ нм.

Исследование полученных образцов

Для определения элементного состава полученных нанопорошков был использован метод локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) [27]. Элементный состав полученных порошков в данной работе исследовали на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Основной задачей метода является идентификация различных фаз в образце на основе анализа дифракционной картины. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на дифрактограмме [28]. Фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA (CuK α излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Для определения размеров полученных наночастиц был использован метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод прекрасно подходит для измерения размеров коллоидных частиц, наночастиц и молекул. Пробоподготовка проводилась на ультразвуковом диспергаторе (гомогенизаторе) Sonicator Q500.

Анализ проводился на анализаторе размера частиц Zetasizer Nano ZSP. Форму и размер полученных образцов определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Carl Zeiss Libra-120 [29]. Пробоподготовка образцов проходила следующим образом: взвешивали 0,375 г желатина и растирали в ступке. Затем перетертый желатин добавили к 10 мл воды и перемешали до растворения, используя магнитную мешалку. После этого синтезированные образцы засыпали в полученный раствор, отбирали пробы шприцем для последующего нанесения на углеродную подложку и проводили съемку. Удельное поверхностное сопротивление тонких пленок, сформированных из хромитов лантана и гадолиния по описанной выше методике, необходимое для расчета сенсорного отклика, определяли четырёхзондовым методом Вандер-Пау (ЦИУС-4) [30]. Данный метод позволяет измерять величину двумерного (или плоскостного) удельного сопротивления и коэффициента Холла какого-либо материала, проводящего ток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование элементного состава

В табл.1 представлены результаты ЛРСМА синтезированных хромитов. Поскольку детектировать кислород данным методом невозможно, его содержание находилось как недостающее до 100% с учетом обнаруженных элементов. Согласно результатам исследования образцы хромитов лантана и гадолиния обладают составом близким к стехиометрическому и обладают общей формулой ABO_3 . Также стоит отметить недостаток по кислороду, что говорит об образовании кислородных вакансий в анионной подрешетке.

Исследование фазового состава

Результаты РФА хромитов лантана и гадолиния полученных цитратным методом (рис.1) показывают, что в образцах присутствует только целевая фаза, следовательно, все полученные нанопорошки обладают структурой перовскита и не содержат примесных фаз. На основании результатов рентгенофазового анализа с использованием программного обеспечения HighScore Plus, была рассчитана область когерентного рассеяния полу-

Таблица 1

Результаты элементного анализа нанопорошков $LaCrO_3$ и $GdCrO_3$

Номинальный состав образца	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образца
	Лантан (La)	Гадолиний (Gd)	Хром (Cr)	Кислород (O)	
$LaCrO_3$	19,4	–	20,6	60,0	$La_{0,94}CrO_{2,91}$
$GdCrO_3$	–	23,9	24,2	51,9	$Gd_{0,988}CrO_{2,145}$

ченных образцов. Ее среднее значение для частиц LaCrO_3 составила порядка 320 нм, а для GdCrO_3 – 415 нм соответственно, что указывает на их высокую степень агрегации.

Исследование размера частиц

Определение ОКР не дает прямой информации о размере частиц. С целью его установления были использованы методы ДРС и ПЭМ. Полученные с

их помощью результаты представлены на рис. 2-4, соответственно. Полученные результаты хорошо коррелируют между собой и показывают достаточно узкое распределение частиц по размерам особенно для хромита гадолиния (50-90 нм). При этом, как показывают данные ПЭМ хромита лантана имеют вытянутую эллипсоидную форму (рис.2б), хромита гадолиния - сферическую (рис.3б).

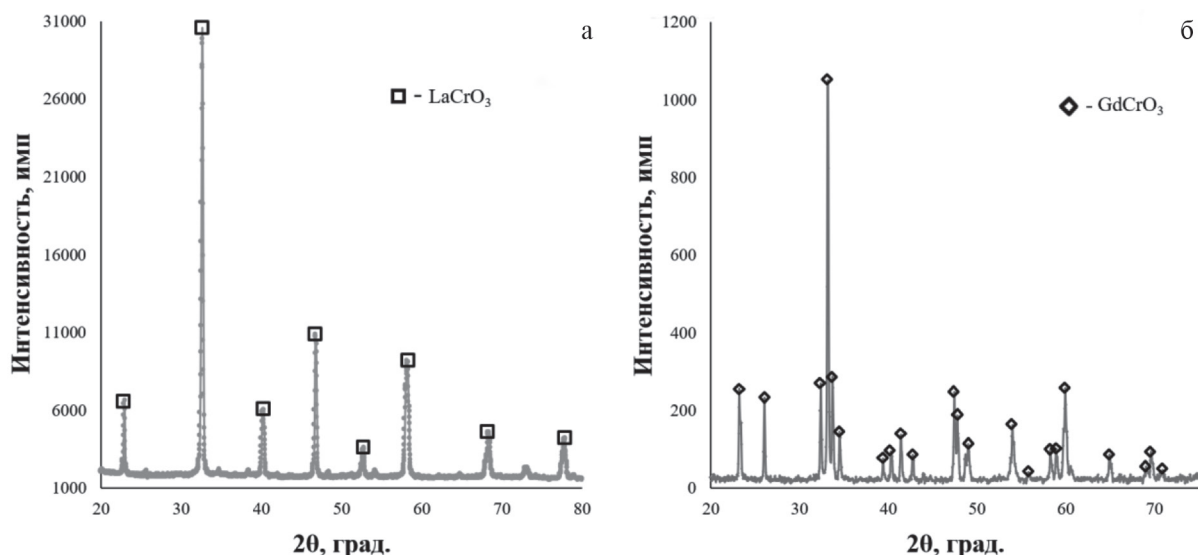


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы хромита лантана (а) и хромита гадолиния (б)

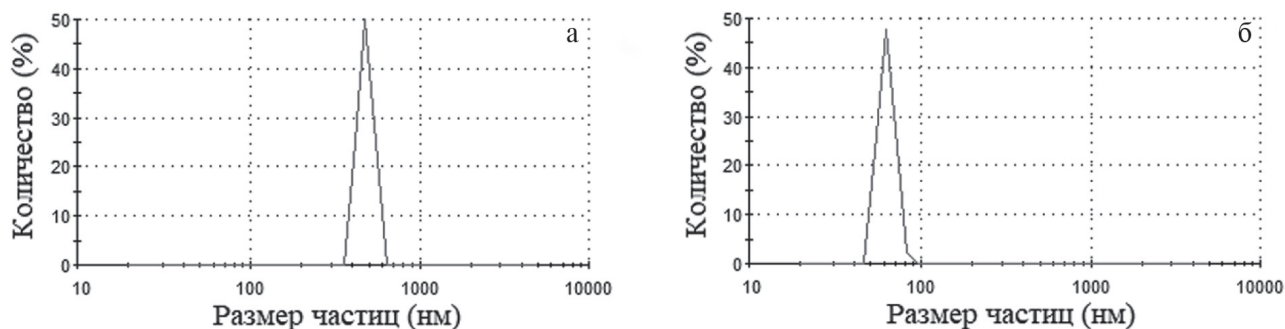


Рис. 2. Распределение наночастиц по размеру в нанопорошке хромита лантана (а) и хромита гадолиния (б)

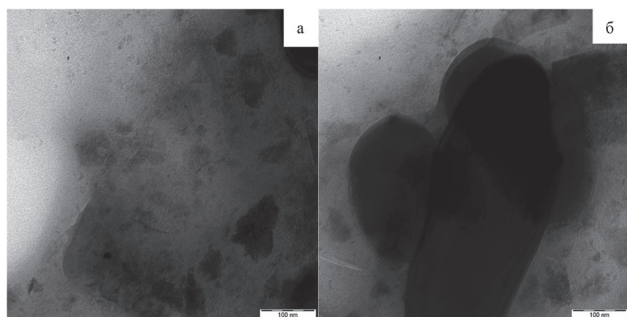


Рис. 3. ПЭМ изображение LaCrO_3 , полученного цитратным методом, в агломерате (а) и в виде крупных зерен (б)

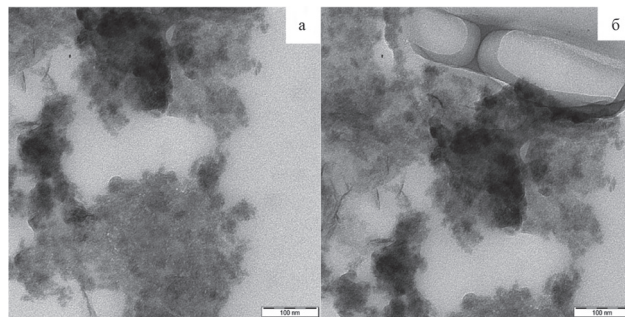


Рис. 4. ПЭМ изображение GdCrO_3 , полученного цитратным методом, в агломерате (а) и в виде вкрапления крупных зерен (б)

Исследование газочувствительных свойств

Методом Ван-дер-Пау было измерено удельное поверхностное сопротивление пленок, изготовленных из нанопорошков LaCrO_3 и GdCrO_3 .

Удельное сопротивление было измерено на воздухе (рис.5а), в присутствии газа-восстановителя CO (концентрация 50 ppm) (рис.5б) и в присутствии газа-восстановителя NH_3 (концентрация 50 ppm) (рис.5в). Температурный диапазон измерений составил 20 – 400 °С.

Уменьшение удельного сопротивления с ростом температуры указывает на то, что исследуемые хромиты обладают полупроводниковыми свойствами. При измерении удельного сопротивления на воздухе собственная проводимость хромита лантана наступает при 180 °С, а хромита гадолиния при 220 °С. Добавление исследуемых газов приводит к дополнительному уменьшению удельного поверхностного сопротивления пленок, что связано с высвобождением электронов в результате взаимодействия молекул газов-восстановителей с адсорбированным на поверхности кислородом и свидетельствует, что полученные пленки являются полупроводниками n-типа.

На основании полученных результатов удельного сопротивления была рассчитана величина сенсорного сигнала (1) и построены его зависимости от температуры (рис.6).

$$S_T = \frac{R_B}{R_T},$$

где S_T – сенсорный отклик, R_B – удельное сопротивление пленки на воздухе, R_T – удельное сопротивление пленки в присутствии детектируемого газа.

Как следует из приведенных зависимостей максимальный сигнал для угарного газа достигается в диапазоне 170-180 °С, а для аммиака - 270 – 280 °С. При этом и хромит лантана и хромит гадолиния проявили большую чувствительность к аммиаку, с величинами сенсорного сигнала 2,23 и 1,76, соответственно. В тоже время довольно большая разница температур для максимальных значений сенсорного сигнала на детектируемые газы (около 100 °С), говорит о селективности газочувствительных свойств синтезированных хромитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом установлено, что цитратный метод позволяет синтезировать порошки хромитов

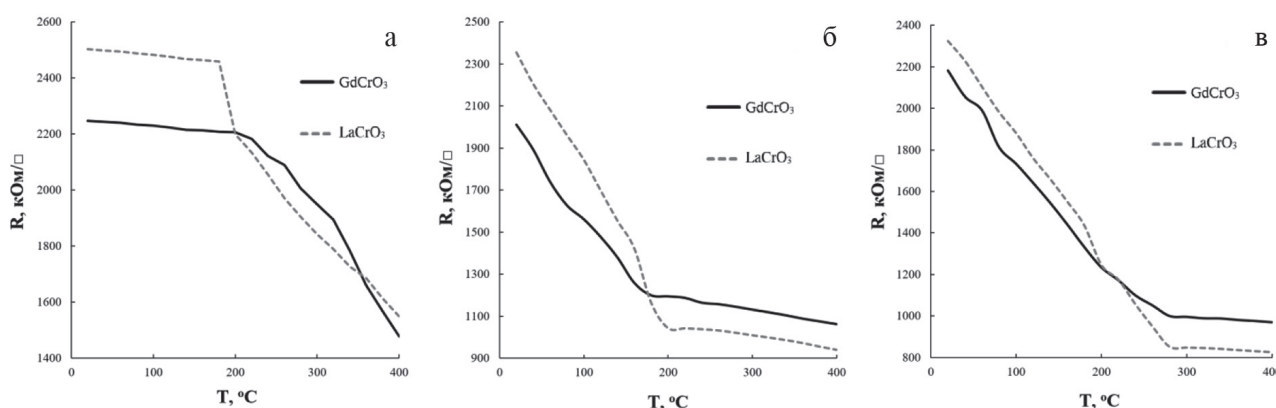


Рис. 5. Результаты измерения удельного сопротивления хромитов лантана и гадолиния на воздухе (а), в присутствии угарного газа (б) и в присутствии паров аммиака (в)

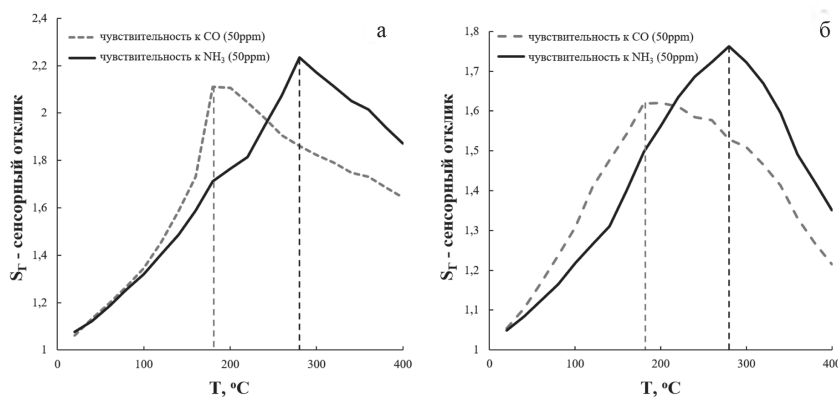


Рис. 6. Значение сенсорного отклика тонких пленок LaCrO_3 (а) и GdCrO_3 (б)

лантана и гадолиния близкого к стехиометрическому составу с недостатком атомов кислорода (ЛРСМА). Синтезированные образцы являются однофазными, отвечают целевой структуре перовскита (РФА) и имеют размер частиц от 60-70 нм для GdCrO_3 до 250-300 нм для LaCrO_3 . Полученные нанопорошки проявляют полупроводниковые свойства с n-типом проводимости и обладают газочувствительными свойствами к парам аммиака и угарному газу. Максимальная величина сенсорного сигнала для СО составила 2,15, а для паров аммиака 2,23.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудояров Э.Р., Галимова Р.Р., Бакиров А.Б. Особенности воздействия вредных химических веществ на гепатобилиарную систему работников нефтехимических производств // Медицина труда и экология человека. – 2023. – № 2. – С. 6-19.
2. Анищик В.М., Конюшко Л.И., Ярмолевич В.А., Горбачевский Д.А., Герасимова Т.Г. Структура и свойства пленок диоксида олова // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 338–341.
3. Рембеза Е.С., Рембеза С.И., Свистова Т.В., Дырда Н.Н. Методы повышения газочувствительных свойств пленок SnO_2 для датчиков газов. Известия высших учебных заведений // Электроника. – 2006. – № 4. – С. 3–8.
4. Petrov V.V., Bayan E.M., Khubezhov S.A., Varzarev Y.N., Volkova M.G. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO-SnO_2 // Chemosensors. – 2020. – № 8. – P. 1-13. DOI:10.3390/chemosensors8020040
5. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO -based gas sensor // Sensors and Actuators A. Physical. – 2017. – № 267. – P. 242–261. DOI:10.1016/j.sna.2017.10.021
6. Waitz T., Wagner T., Sauerwald T., Kohl C. D., Tiemann M. Ordered Mesoporous In_2O_3 – C. Synthesis by Structure Replication and Application as a Methane Gas Sensor // Advanced functional materials. – 2009. – № 19. – P. 653–661. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801458>
7. Li Y., Liang J., Tao Z., Chen J. CuO particles and plates: . Synthesis and gas-sensor application // Materials Research Bulletin. – 2003. – № 43. – P. 2380–2385. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.084>
8. Bejaoui A., Guerin J., Zapien J. A., Aguir K. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone // Sensors and Actuators B. Chemical – 2014. – № 190. – P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.045>
9. Wang F., Li H., Yuan Z., Sun Y., Chang F., Deng H., Xie L., Li H. A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized via a sol-gel method // RSC Advances – 2016. – № 6. – P. 79343–79349. <https://doi.org/10.1039/c6ra13876d>
10. Dirksen J. A., Duval K., Ring T. A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor // Sensors and Actuators B. Chemical – 2001. – Vol. 80. – №2. – P. 106–115. DOI:10.1016/S0925-4005(01)00898-X
11. Hotovy I., Rehacek V., Siciliano P., Capone S., Spiess L. Sensing characteristics of NiO thin films as NO_2 gas sensor // Thin Solid Films – 2002 – Vol. 418. – №1. – P. 9–15. DOI:10.1016/S0040-6090(02)00579-5
12. Steinebach H., Kannan S., Rieth L., Solzbacher F. H_2 gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures // Sensors and Actuators B. Chemical – 2010. – № 151. – P. 162–186. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.027>
13. Vetter S., Haffer S., Wagner T., Tiemann M. Nanostructured Co_3O_4 as a CO gas sensor: Temperature-dependent behavior // Sensors and Actuators B. Chemical – 2015. – № 206. – P. 133–138. DOI. – C.10.1016/j.snb.2014.09.025
14. Xu M. J., Cheng J. P. The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – № 686. – P. 753–768. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.06.0860925
15. Toan N.N., Saukko S., Lantto V. Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO_3 // Phys. B Condensed Matter – 2003. – № 327. – P. 279–282. DOI:10.1016/S0921-4526(02)01764-7
16. Avadhesh K.Y., Rajnees K.S., Prabhakar S. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor // Sensors and Actuators B. Chemical – 2016. – № 229. – P. 25–30. DOI:10.1016/J.SNB.2016.01.066
17. Wenbo Q., Zhenyu Y., Hongliang G., Renze Z., Fanli M. Perovskite-structured LaCoO_3 modified ZnO gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle // Sensors and Actuators. B. Chemical. 2021. – №3 41. – P. 1–15. DOI:10.1016/j.snb.2021.130015
18. Cerda J., Arbiol J., Dezaneeu G., Diaz R., Morante J.R. Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications // Sensors and Actuators. B. Chemical – 2002. – № 84. – P. 21–25. DOI:10.1016/S0925-4005(02)00005-9
19. Yaoyu Y., Yanbai S., Pengfei Z., Rui L., Ang L., Sikai Z., Wengang L., Dezhou W., Kefeng W.

Fabrication, characterization and n-propanol sensing properties of perovskite-type ZnSnO_3 nanospheres based gas sensor // *Applied Surface Science* – 2020. – № 509. – P. 1–10. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145335

20. Balamurugan C., Lee D.W. Perovskite hexagonal YMnO_3 nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H_2S detection // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2015. – № 221. – P. 857–866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.018>

21. Khetre S.M., Chopade A.U., Khilare C.J.H. V. Jadhav, P. N. Jagdale, S. R. Bamane Electrical and dielectric properties of nanocrystalline LaCrO_3 // *Journal of Mater Sci: Mater Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 4361–4366. <https://doi.org/10.1007/s1>

22. Prashant B.K., Kailas H.K., Uday G.D., Umesh J.T., Sachin G.S. Fabrication of thin film sensors by spin coating using sol-gel LaCrO_3 Perovskite material modified with transition metals for sensing environmental pollutants, greenhouse gases and relative humidity // *Environmental Challenges* – 2021. – № 3. – P. 1–13. DOI:10.1016/j.envc.2021.100043

23. Chadli I., Omari M., Abu Dalo M., Albiss B. Preparation by sol–gel method and characterization of Zn-doped LaCrO_3 perovskite // *Journal of Sol-Gel Sci Technol.* – 2016. – Vol. 80. – P. 598–605. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4170-5>

24. Zarrin N., Husain S., Khan W., Manzoor S. Sol-gel derived cobalt doped LaCrO_3 : Structure and physical properties // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 784, №5. – P. 541–555.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.018>

25. Moreno L. C., Valencia J. S., Landinez Tellez D. A., Arbey Rodriguez J. M., Martinez M. L., Roa-Rojas J., Fajardo F. Preparation and structural study of LaMnO_3 magnetic material // *Magnetism and Magnetic Materials* – 2008. – № 320. – P. 19–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.052>

26. Nguyen A.T., Pham V., Chau D.H., Mittova V.O., Mittova I.Ya., Kopeychenko E.I. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured YFeO_3 perovskite // *Journal of Molecular Structure* – 2020. – № 12829. – P.1–5. DOI:10.1016/j.molstruct.2020.128293

27. Кристал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И., Филатов А. М., Ульянчиков А.Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Москва: Техносфера; 2009. 208 с.

28. JCPDC PCPDFWIN : A Windows Retrieval / Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, Internation Centre for Diffraction Data. – 2017.

29. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов / под ред. В.М. Иевлева. Воронеж: изд-во ВГТУ; 2003. 484 с.

30. Смирнов В.И. Неразрушающие методы контроля параметров полупроводниковых материалов и структур. Ульяновск : Изд-во УлГТУ; 2012. 75 с.

*Воронежский государственный университет
Немых Яромир Максимович, магистрант 2
года обучения кафедры материаловедения и ин-
дустрии наносистем*

E-mail: yaromir0202@gmail.com

**Кострюков Виктор Фёдорович, д. х. н., доц.
кафедры материаловедения и индустрии наноси-
стем*

E-mail: vc@chem.vsu.ru

*Горбунов Иван Николаевич, студент 3 курса
кафедры материаловедения и индустрии наноси-
стем*

E-mail: wot4114@gmail.com

Voronezh State University

*Nemykh Yaromir Maksimovich, 2nd year Master's
Degree of the Department of Materials Science and
Nanosystem Industry*

E-mail: yaromir0202@gmail.com

**Kostryukov Viktor Fedorovich, PhD., DSci.,
Associate Professor of the Department of Materials
Science and Industry of Nanosystems*

E-mail: vc@chem.vsu.ru

*Gorbunov Ivan Nikolaevich, 3rd year student of
the Department of Materials Science and Industry of
Nanosystems*

E-mail: wot4114@gmail.com

SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF GADOLINIUM CHROMITE AND LANTHANUM CHROMITE WITH GAS-SENSITIVE PROPERTIES

Y. M. Nemykh, V. F. Kostrukov, I. N. Gorbunov

Voronezh State University

Abstract. One of the most promising directions in the development of semiconductor gas sensors is the use of materials with perovskite structure as a sensor layer. The main task was to synthesise nanopowders of lanthanum and gadolinium chromites with subsequent investigation of phase composition, elemental composition and gas-sensitive properties. The synthesis method was the Pechini method, which allows to obtain powders with particle size in the range of 10-100 nm, which is characteristic for nanoscale objects. The phase composition of the obtained samples was investigated by X-ray phase analysis (XRF), elemental composition - by local X-ray spectral microanalysis (LRSMA), the sizes of the obtained nanoparticles were measured by dynamic light scattering and transmission electron microscopy (TEM). The gas-sensitive properties were established by the change in the specific surface resistivity of lanthanum and gadolinium chromite thin films formed from the synthesised nanopowders by Spin Coating method. The specific surface resistivity was determined by four-probe van der Pauw method. The studies showed that the obtained nanopowders are single phase, contain only the target phase and possess perovskite structure (XRD). The elemental composition of lanthanum chromite and gadolinium chromite nanocrystals is close to stoichiometric (LRSMA). Oxygen deficiency (vacancy disorder) has been established for all synthesised samples. Lanthanum chromite is closer to the stoichiometric composition. The results of particle size determination by DRS and SEM methods correlate well with each other. The average values of particle size are 60-70 nm for GdCrO_3 . For lanthanum chromite, the particles are more agglomerated and their size lies between 250-300 nm. The analysis of gas-sensitive properties of the synthesised samples showed that for both chromites the maximum sensory signal is manifested for CO at 180°C, and for NH_3 at 280°C. In this case, lanthanum chromite has a higher value of the sensory signal compared to gadolinium chromite, both for carbon monoxide and ammonia vapours.

Keywords: nanopowder, gas sensor, gas sensitivity, perovskite, rare earth metals, chromites

REFERENCES

1. Kudojarov Je.R., Galimova R.R., Bakirov A.B. Osobennosti vozdejstviya vrednyh himicheskikh veshhestv na gepatobiliarnuju sistemu rabotnikov neftehimicheskikh proizvodstv // *Medicina truda i jekologija cheloveka*. – 2023. – № 2. – S. 6-19.
2. Anishhik V.M., Konjushko L.I., Jarmolovich V.A., Gorbachevskij D.A., Gerasimova T.G. Struktura i svojstva plenok dioksida olova // *Neorganicheskie materialy*. – 1995. – T. 31. – № 4. – S. 338–341.
3. Rembeza E.S., Rembeza S.I., Svistova T.V., Dyrda N.N. Metody povysheniya gazochuvstvitel'nyh svojstv plenok SnO_2 dlja datchikov gazov. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij // Jelektronika*. – 2006. – № 4. – S. 3–8.
4. Petrov V.V., Bayan E.M., Khubezhov S.A., Varzarev Y.N., Volkova M.G. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO-SnO_2 // *Chemosensors*. – 2020. – № 8. – P. 1-13. DOI:10.3390/chemosensors8020040.
5. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO -based gas sensor // *Sensors and Actuators A. Physical*. – 2017. – № 267. – P. 242–261. DOI:10.1016/j.sna.2017.10.021.
6. Waitz T., Wagner T., Sauerwald T., Kohl C. D., Tiemann M. Ordered Mesoporous In_2O_3 – C. Synthesis by Structure Replication and Application as a Methane Gas Sensor // *Advanced functional materials*. – 2009. – № 19. – P. 653–661. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801458>.
7. Li Y., Liang J., Tao Z., Chen J. CuO particles and plates: . Synthesis and gas-sensor application // *Materials Research Bulletin*. – 2003. – № 43. – P. 2380–2385. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.084>.
8. Bejaoui A., Guerin J., Zapien J. A., Aguir K. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2014. – № 190. – P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.045>
9. Wang F., Li H., Yuan Z., Sun Y., Chang F., Deng H., Xie L., Li H. A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized via a sol-gel method // *RSC Advances* – 2016. – № 6. – P. 79343–79349. <https://doi.org/10.1039/c6ra13876d>

10. Dirksen J. A., Duval K., Ring T. A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2001. – Vol. 80. – №2. – P. 106–115. DOI:10.1016/S0925-4005(01)00898-X
11. Hotovy I., Rehacek V., Siciliano P., Capone S., Spiess L. Sensing characteristics of NiO thin films as NO₂ gas sensor // *Thin Solid Films* – 2002 – Vol. 418. – №1. – P. 9–15. DOI:10.1016/S0040-6090(02)00579-5
12. Steinebach H., Kannan S., Rieth L., Solzbacher F. H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2010. – № 151. – P. 162–186. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.027>.
13. Vetter S., Haffer S., Wagner T., Tiemann M. Nanostructured Co₃O₄ as a CO gas sensor: Temperature-dependent behavior // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2015. – № 206. – P. 133–138. DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.025.
14. Xu M. J., Cheng J. P. The advances of Co₃O₄ as gas sensing materials // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – № 686. – P. 753–768. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.06.0860925.
15. Toan N.N., Saukko S., Lantto V. Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO₃ // *Phys. B Condensed Matter* – 2003. – № 327. – P. 279–282. DOI:10.1016/S0921-4526(02)01764-7.
16. Avadhesh K.Y., Rajnees K.S., Prabhakar S. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2016. – № 229. – P. 25–30. DOI:10.1016/J.SNB.2016.01.066.
17. Wenbo Q., Zhenyu Y., Hongliang G., Renze Z., Fanli M. Perovskite-structured LaCoO₃ modified ZnO gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle // *Sensors and Actuators. B. Chemical*. 2021. – №3 41. – P. 1–15. DOI:10.1016/j.snb.2021.130015.
18. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J.R. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications // *Sensors and Actuators. B. Chemical* – 2002. – № 84. – P. 21–25. DOI:10.1016/S0925-4005(02)00005-9.
19. Yaoyu Y., Yanbai S., Pengfei Z., Rui L., Ang L., Sikai Z., Wengang L., Dezhou W., Kefeng W. Fabrication, characterization and n-propanol sensing properties of perovskite-type ZnSnO₃ nanospheres based gas sensor // *Applied Surface Science* – 2020. – № 509. – P. 1–10. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145335.
20. Balamurugan C., Lee D.W. Perovskite hexagonal YMnO₃ nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H₂S detection // *Sensors and Actuators B. Chemical* – 2015. – № 221. – P. 857–866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.018>.
21. Khetre S.M., Chopade A.U., Khilare C.J.H. V. Jadhav, P. N. Jagadale, S. R. Bamane Electrical and dielectric properties of nanocrystalline LaCrO₃ // *Journal of Mater Sci: Mater Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 4361–4366. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1411-z>.
22. Prashant B.K., Kailas H.K., Uday G.D., Umesh J.T., Sachin G.S. Fabrication of thin film sensors by spin coating using sol-gel LaCrO₃ Perovskite material modified with transition metals for sensing environmental pollutants, greenhouse gases and relative humidity // *Environmental Challenges* – 2021. – № 3. – P. 1–13. DOI:10.1016/j.envc.2021.100043.
23. Chadli I., Omari M., Abu Dalo M., Albiss B. Preparation by sol-gel method and characterization of Zn-doped LaCrO₃ perovskite // *Journal of Sol-Gel Sci Technol.* – 2016. – Vol. 80. – P. 598-605. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4170-5>.
24. Zarrin N., Husain S., Khan W., Manzoor S. Sol-gel derived cobalt doped LaCrO₃: Structure and physical properties // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 784, №5. – P. 541-555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.018>.
25. Moreno L. C., Valencia J. S., Landinez Tellez D. A., Arbey Rodriguez J. M., Martinez M. L., Roa-Rojas J., Fajardo F. Preparation and structural study of LaMnO₃ magnetic material // *Magnetism and Magnetic Materials* – 2008. – № 320. – P. 19–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.052>.
26. Nguyen A.T., Pham V., Chau D.H., Mittova V.O., Mittova I. Ya., Kopeychenko E.I. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured YFeO₃ perovskite // *Journal of Molecular Structure* – 2020. – № 12829. – P.1-5. DOI:10.1016/j.molstruct.2020.128293.
27. Krishtal M.M., Jasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A. M., Ul'janenkov A.G. Skanirujushhaja jelektronnaja mikroskopija i rentgenospektral'nyj mikroanaliz. Moskva: Tehnosfera; 2009. 208 s.
28. JCPDC PCPDFWIN : A Windows Retrieval / Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, Inernation Centre for Diffraction Data. – 2017.
29. Metody issledovanija atomnoj struktury i substruktury materialov / pod red. V. M. Ievleva. Voronezh: izd-vo VGTU; 2003. 484 s.
30. Smirnov V.I. Nerazrushajushhie metody kontrolja parametrov poluprovodnikovyh materialov i struktur. Ul'janovsk : Izd-vo UIGTU; 2012. 75 s.