

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХРОМИТОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn^{2+}

А.С. Коротких, В.Ф. Кострюков, А.Ю. Завражнов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

Аннотация. Золь-гель методом были синтезированы нанокристаллические хромиты лантана и иттрия, как индивидуальные, так и допированные ионами марганца (2+) с концентрациями 5, 10 и 15 ат.%. Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА), элементный состав – методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Размеры полученных наночастиц были оценены по области когерентного рассеяния. Газочувствительные свойства определялись по изменению удельного поверхностного сопротивления тонких пленок хромитов лантана и иттрия, сформированных из синтезированных нанопорошков методом Spin Coating. Удельное поверхностное сопротивление было определено четырехзондовым методом Ван-дер-Пау на воздухе и в присутствии детектируемых газов: угарный газ и пары аммиака, концентрации 50 ppm. Исследования показали, что полученные нанопорошки являются преимущественно однофазными, содержат в основном только целевую фазу и обладают структурой перовскита (РФА). Элементный состав нанокристаллов хромита лантана и хромита иттрия близок к стехиометрическому (ЛРСМА). Для всех синтезированных образцов установлен недостаток по кислороду (вакансионное разупорядочение). Данные по областям когерентного рассеяния свидетельствуют о наноразмерности синтезированных образцов (размеры частиц не превышают 90 нм для хромита лантана и 80 нм для хромита иттрия). Анализ газочувствительных свойств синтезированных образцов показал, что они обладают различным сенсорным сигналом: хромит иттрия имеет больший сенсорный отклик на пары аммиака (2,3 при 280 °C), а хромит лантана на угарный газ (2,4 при 200 °C). Допирование ионами Mn^{2+} оказывает благоприятное влияние на газочувствительные свойства синтезированных материалов, повышая их сенсорный сигнал.

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

Актуальность проблемы разработки новых материалов для газовых сенсоров вызвана усиливающимися требованиями к качеству воздуха, в частности регламентирующими содержание таких загрязнителей как CO и NH_3 как в воздухе предприятий, так и населенных мест. Широкое применение для достижения этих целей находят полупроводниковые газовые сенсоры [1].

Основными материалами на сегодняшний день, используемыми для химических сенсоров, являются оксиды металлов, где в качестве газочувствительного материала применяют SnO_2 , ZnO , CuO ,

In_2O_3 [2-9]. Уникальность этих материалов обусловлена совокупностью из физических и химических свойств. Электропроводность оксидных полупроводников чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который обратимо меняется в результате поверхностных реакций с участием хемосорбированного кислорода (O_2^- , O^{2-} , O^-) и компонентов газовой смеси, протекающих при 100-500 °C. Все они являются широкозонными полупроводниками, проявляют стабильность на воздухе, относительно дешевы и просты в получении в ультрадисперсном состоянии [10]. Основные особенности полупроводниковых металлоксидных газовых сенсоров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полупроводниковых оксидных газосенсоров

Тип проводимости	Оксид	Рабочие температуры	Детеклируемые газы
п-тип	SnO ₂	130°C – рабочая температура с невысокой чувствительностью, но высоким сроком эксплуатации	CO, H ₂ S, NH ₃ , H ₂ , NO ₂
	ZnO		
	In ₂ O ₃		
р-тип	CuO	400°C – рабочая температура с большей чувствительностью, но низким сроком эксплуатации	

Альтернативным классом материалов, газочувствительные свойства которых активно исследуются в последнее время являются соединения со структурой перовскита и, прежде всего, ферриты [11-17].

Основное преимущество данного класса соединений заключается в возможности изменения состава, структуры, электрофизических свойств и реакционной способности материалов путем частичного замещения катионов в обеих позициях. Это позволяет регулировать зонную структуру, природу и концентрацию адсорбционных центров и концентрацию носителей заряда.

Менее изученными соединениями со структурой перовскита, обладающими газочувствительными свойствами являются кобальтиты [18-21] и, особенно, хромиты [22-24]. Исходя из этого, целью работы является синтез нанокристаллических порошков хромитов лантана и иттрия и исследование их газочувствительных свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез нанокристаллов хромитов лантана и иттрия, индивидуальных и допированных ионами марганца (2+), осуществлялся золь-гель методом. В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: нитрат иттрия (III) 6-ти водный Y(NO₃)₃•6H₂O (х.ч.); нитрат хрома (III) 9-ти водный Cr(NO₃)₃•9H₂O (ч.д.а.); нитрат лантана (III) 6-ти водный La(NO₃)₃•6H₂O (х.ч.), нитрат марганца (II) 6-ти водный Mn(NO₃)₂•6H₂O (х.ч.). В качестве осадителя был использован гидроксид натрия NaOH.

Методика синтеза

Золь-гель метод широко используется для синтеза соединений со структурой перовскита, в том числе и в нашей лаборатории [25].

К 350 мл воды при перемешивании прилили раствор исходных солей – нитрата хрома и нитрат либо лантана, либо иттрия 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 натрия. Образующийся осадок фильтровали на вакуум-фильтре и высушивали при комнатной температуре. После отжигался в муфельной печи при температуре 900°C в течение 4-х часов. При синтезе допированных хромитов лантана и иттрия на первой стадии синтеза добавлялся раствор нитрата марганца в требуемом соотношении. Были синтезированы образцы с содержанием марганца 5, 10 и 15 ат.%.

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±5% нм.

Исследование полученных образцов

Для определения элементного состава полученных нанопорошков был использован метод локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) [26]. 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 [27]. Фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA (CuKα излучение, λ = 1.5406 Å). Удельное поверхностное сопротивление тонких пленок, сформированных из хромитов лантана и гадолиния по описанной выше методике, необхо-

димое для расчета сенсорного отклика, определяли четырёхзондовым методом Ван-дер-Пау (ЦИУС-4) [28]. Данный метод позволяет измерять величину двумерного (или плоскостного) удельного сопротивления и коэффициента Холла какого-либо материала, проводящего ток. Далее определяли удельное поверхностное сопротивление на воздухе и в присутствии детектируемых газов (CO и NH_3 концентрации 50ppm). Требуемая концентрация угарного газа достигалась путем разбавления аттестованной газовой смеси сухим синтетическим воздухом. Измерения проводились в стационарной системе (замкнутая камера объемом 50л). Перед каждым новым экспериментом система продувалась синтетическим воздухом. Расчет сенсорного сигнала проводили по формуле:

$$S_r = \frac{R_B}{R_r} \quad (1)[29],$$

где S_r – сенсорный сигнал, R_B – удельное поверхностное сопротивление пленок на воздухе, R_r – удельное поверхностное сопротивление пленок в присутствии детектируемого газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование фазового состава

На рис.1 представлены результаты РФА нанопорошков хромитов лантана и иттрия, легированных ионами марганца (2+). Как следует из полученных результатов нанопорошки хромита лантана представляют собой однофазные продукты содержащие только целевую фазу. Для хромита иттрия имеет место образование посторонней фазы оксида иттрия, однако ее присутствие незначительно. Фаз, содержащих марганец установлено не было, из чего можно сделать вывод об успешном встраивании ионов Mn (2+) в кристаллическую решетку перовскитов. Дополнительным подтверждением встраивания ионов марганца в структуру хромитов лантана и ит-

трия является смещение пиков на дифрактограммах в сторону меньших значений углов по сравнению с недопированными хромитами лантана и иттрия, что связано с несколько большим радиусом иона марганца (2+) по сравнению с ионом хрома (3+) [30].

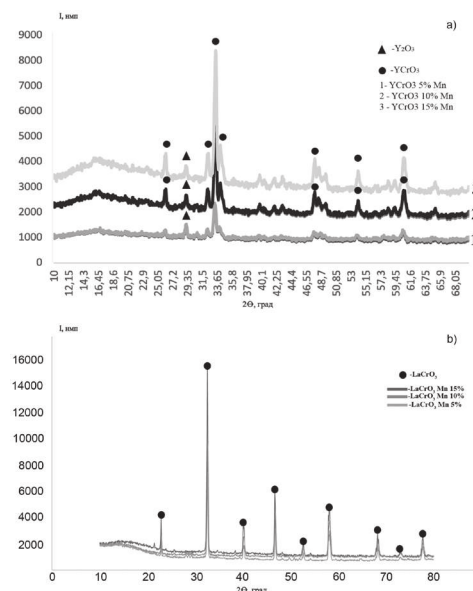


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы хромита иттрия (а) и хромита лантана (б), допированных ионами марганца (2+)

На основании данных РФА по формуле Шеррера была оценена область когерентного рассеяния синтезированных порошков. Размеры ОКР для обеих групп синтезированных нанокристаллов оказались близки и закономерно возрастают, по мере увеличения содержания ионов марганца, от 60 до 80 нм для YCrO_3 и от 65 до 90 нм для LaCrO_3 .

Исследование элементного состава

По результатам ЛРСМА (табл.2) установлено, что синтезированные образцы допированных хромитов лантана и иттрия имеют состав близкий

Таблица 2

Результаты элементного анализа нанопорошков LaCrO_3 и YCrO_3

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов
	Y	Mn	Cr	O	
YCrO_3	20,68	0,00	20,48	58,84	$\text{YCrO}_{2.85}$
$\text{YMn}_{0.05}\text{Cr}_{0.95}\text{O}_3$	20,84	0,98	19,78	58,40	$\text{YMn}_{0.49}\text{Cr}_{0.94}\text{O}_{2.8}$
$\text{YMn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$	21,05	1,96	18,74	58,25	$\text{YMn}_{0.1}\text{Cr}_{0.89}\text{O}_{2.77}$
$\text{YMn}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{O}_3$	21,16	2,90	17,86	58,06	$\text{YMn}_{0.14}\text{Cr}_{0.84}\text{O}_{2.74}$
	La	Mn	Cr	O	
LaCrO_3	20,46	0,00	20,21	59,33	$\text{LaCrO}_{2.93}$
$\text{LaMn}_{0.05}\text{Cr}_{0.95}\text{O}_3$	20,65	1,01	19,99	58,35	$\text{LaMn}_{0.048}\text{Cr}_{0.96}\text{O}_{2.83}$
$\text{LaMn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$	20,85	2,04	18,86	58,25	$\text{LaMn}_{0.09}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_{2.79}$
$\text{LaMn}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{O}_3$	21,04	3,07	17,92	57,97	$\text{LaMn}_{0.14}\text{Cr}_{0.85}\text{O}_{2.75}$

к стехиометрическому. Поскольку детектировать кислород данным методом невозможно, его содержание находилось как недостающее до 100% с учетом обнаруженных элементов. Результаты элементного анализа подтверждают наличие катионов допанта в составе нанопорошков.

Отклонение от стехиометрического состава, имеющее место для всех синтезированных образцов, закономерно возрастает по мере увеличения степени допирования, что, по всей видимости, происходит вследствие необходимости компенсации возникающего дефицита положительных зарядов в результате замещения трехзарядных катионов хрома двухзарядными катионами марганца.

Исследование газочувствительных свойств

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерения, методом Ван-дер-Пау, удельного поверхностного сопротивления пленок, изготовленных из нанопорошков YCrO_3 и LaCrO_3 на воздухе и в присутствии исследуемых газов. Температурный диапазон измерений составил 20 – 400 °С.

Для обоих исследуемых хромитов наблюдается уменьшение удельного сопротивления с ростом температуры, что указывает на полупроводниковые свойства синтезированных материалов. Из графиков видно, что в присутствии газов наклон кривой удельного сопротивления резко увеличивается. Это происходит вследствие адсорбции газов-восстановителей на поверхности пленки и высвобождения электронов, которые были ранее связаны с адсорби-

рованными на поверхности молекулами кислорода. Следовательно, можно сделать вывод, что полученные пленки являются полупроводниками n-типа.

На основании зависимостей удельного поверхностного сопротивления от температуры, по приведенному выше уравнению была рассчитана величина сенсорного сигнала. Полученные результаты представлены на рис. 4 и 5.

Как следует из представленных зависимостей даже недопированные хромиты лантана и иттрия проявляют достаточно высокий сенсорный отклик как на угарный газ, так и на аммиак. Температуры, при которых наблюдается максимальное значение сенсорного сигнала, для обоих материалов практически не меняются и составляют 180-200 °С для СО и около 280 °С для аммиака, тогда как значения сенсорного сигнала для исследованных хромитов противоположны. Хромит лантана обладает лучшими газочувствительными свойствами на угарный газ (величина сенсорного сигнала 2,4), по сравнению с аммиаком (1,75). Для хромита иттрия, напротив, большее значение сенсорного сигнала имеет место для NH_3 (2,3), нежели для угарного газа (1,55). Допирование ионами марганца (2+) увеличивает значение сенсорного сигнала для обоих хромитов и на оба детектируемых газа. Значения сенсорного сигнала для пленок хромита иттрия возрастают до 2,8 для СО и до 2,3 для NH_3 , а для пленок хромита лантана до 1,9 и 2,5 соответственно.

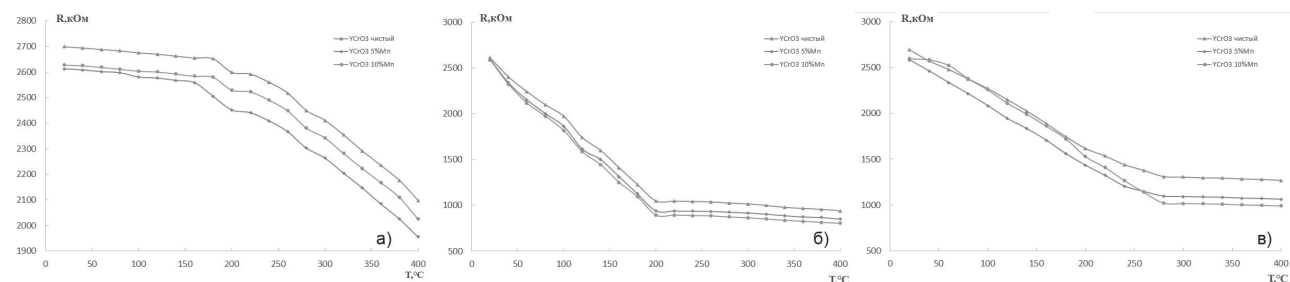


Рис. 2. Результаты измерения удельного поверхностного сопротивления пленок хромита иттрия на воздухе (а), в присутствии угарного газа (б) и в присутствии паров аммиака (в)

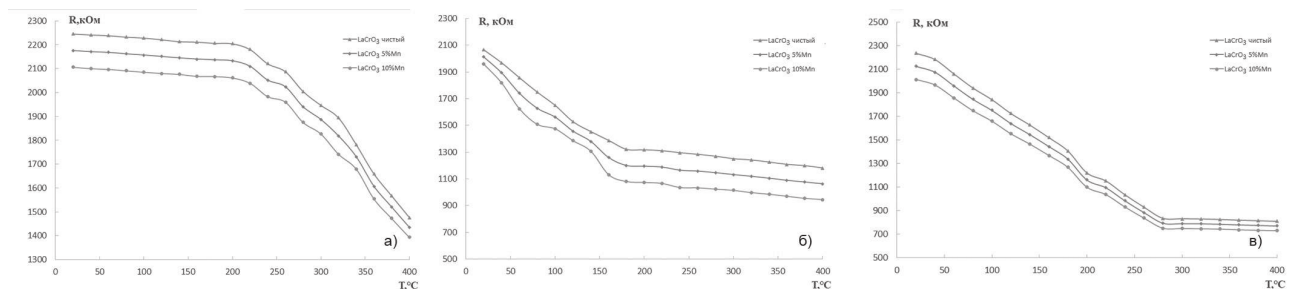


Рис. 3. Результаты измерения удельного поверхностного сопротивления пленок хромита лантана на воздухе (а), в присутствии угарного газа (б) и в присутствии паров аммиака (в)

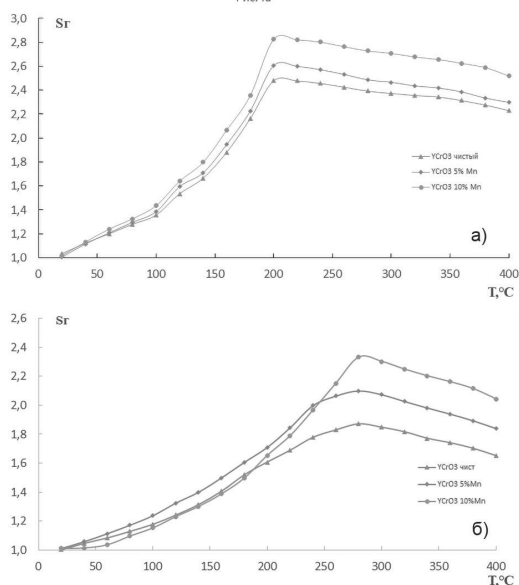


Рис. 4. Значение сенсорного отклика тонких пленок хромита иттрия на угарный газ (а) и пары аммиака (б)

В табл.3 представлены результаты сравнения полученных в данной работе результатов с данными по сенсорным сигналам других соединений со структурой перовскита на исследуемые газы (СО и пары аммиака). По сенсорному сигналу на угарный газ синтезированные образцы превосходят недопированный хромит лантана [23] (близкое значение сенсорного сигнала при двукратном снижении концентрации газа. При этом синтезированные образцы уступают кобальтиту лантана [19, 21] (близкие значения сенсорного сигнала, но при большей в 2,5 раза концентрации).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что золь-гель метод позволяет синтезировать порошки хро-

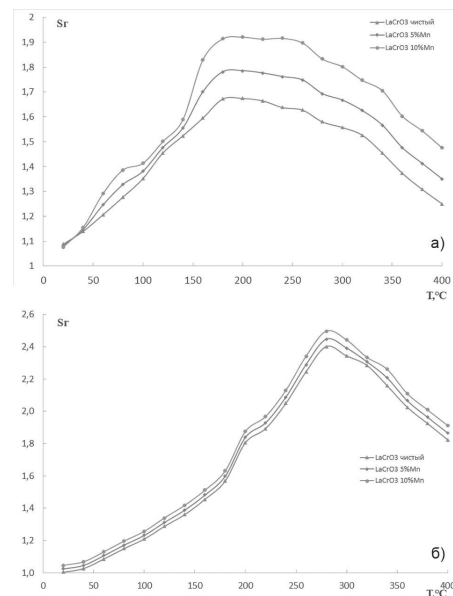


Рис. 5. Значение сенсорного отклика тонких пленок хромита лантана на угарный газ (а) и пары аммиака (б)

митов лантана и иттрия близкого к стехиометрическому составу с недостатком атомов кислорода (ЛРСМА). Синтезированные образцы являются однофазными, отвечают структуре перовскита (РФА) и имеют размер частиц от 60-80 нм для YCrO₃ до 65-90 нм для LaCrO₃. Полученные нанопорошки проявляют полупроводниковые свойства с n-типом проводимости и проявляют газочувствительные свойства в присутствии угарного газа и паров аммиака. Допирование синтезированных хромитов ионами марганца (2+) повышает их газочувствительные свойства и максимальным сенсорным сигналом на угарный газ обладает пленка состава YCr_{0,9}Mn_{0,1}O₃ (2,8), а на пары аммиака – LaCr_{0,9}Mn_{0,1}O₃ (2,5).

Таблица 3

Сенсорные свойства соединений со структурой перовскита на СО и NH₃

Материал	Детектируемый газ	Концентрация газа, ppm	Сенсорный сигнал	Источник
YCoO ₃	CO	500	5	[19]
YPd _{0,1} Co _{0,9} O ₃	CO	500	15	[19]
LaCoO ₃	CO	20	18	[18]
LaCoO ₃	CO	100	45	[20]
LaCrO ₃	CO	100	20	[23]
YMn _{0,1} Cr _{0,9} O ₃	CO	50	18	Эта работа
LaMn _{0,1} Cr _{0,9} O ₃	CO	50	22	Эта работа
LaCoO ₃	NH ₃	200	70	[21]
LaCoO ₃	NH ₃	20	7	[18]
YMn _{0,1} Cr _{0,9} O ₃	NH ₃	50	9	Эта работа
LaMn _{0,1} Cr _{0,9} O ₃	NH ₃	50	6	Эта работа

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. Masuda Y. Recent advances in SnO₂ nanostructure based gas sensors // Sensors and Actuators: B. Chemical. – 2022. – Vol. 1. №2. – P. 1-27.
3. Teterycz H., Licznarski B.W. Properties of Selective Gas-Sensitive SnO₂/RuO₂/Pt Composition and Detection Mechanism // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – №153. – P. 96-104.
4. Ситников А.В., Жилова О.В., Бабкина И.В., Макагонов В.А., Калинин Ю.Е., Ремизова О.И. Структура и электрические свойства пленок на основе оксида олова, легированных цирконием // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, № 9. – С. 995–999.
5. Petrov V.V., Bayan E.M. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO-SnO₂ // Chemosensors. – 2020. – №8. – P. 1-13.
6. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – Vol. 267. – P. 242–261.
7. Bejaoui A., Guerin J., Zapfen J.A., Aguir K. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 190. – P. 8–15.
8. 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. – Vol. 6. – P. 79343–79349.
9. Rumyantseva M.N., Makeeva E.A., Badalyan S.M., Zhukova A.A., Gas'kov A.M. Nanocrystalline SnO₂ and In₂O₃ as materials for gas sensors: the relationship between microstructure and oxygen chemisorption // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 518. №4. – P. 1283-1288. DOI:10.1016/j.tsf.2009.07.201
10. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. 52, №2. – С. 113–121.
11. Yadav A.K., Singh R.K., Singha P. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. №229. – P. 25-30.
12. Hu J., Chen X., Zhang Y. Batch fabrication of formaldehyde sensors based on LaFeO₃ thin film with ppb-level detection limit // Sensors and Actuators: B. Chemical. – 2021. – №349. – P. 130738.
13. Qina J., Cui Z., Yanga X., Zhua S., Li Z., Lianga Y. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ with enhanced methanol gas sensing properties // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – №209. – P. 706-713.
14. Wang X., Qin H., Sun L., Hu J. CO₂ sensing properties and mechanism of nanocrystalline LaFeO₃ sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – №188. – P. 965-971.
15. Shobana M.K., Nam H.S., Choe H. The effects of lithium and yttrium substitution on the optical and structural properties of cobalt ferrites // Indian Journal of Physics. – 2019. №93. – P. 307–313.
16. Maheswari S., Karunakarana M., Kasirajana K., Bruno Chandrasekar L., Boomi P. Yttrium – Substituted SnO₂ thin films and its gas sensing activity against NH₃ gas: Characterization and sensitivity evaluation // Sensors and Actuators A: Physical. – 2020. № 315. – P. 112303.
17. Mandal S.K., Rakshit T., Ray S.K., Mishra S.K., Krishna P.S.R., A. Chandra Nanostructures of Sr²⁺ doped BiFeO₃ multifunctional ceramics with tunable photoluminescence and magnetic properties // J. Phys. Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25, №5. – P. 055303.
18. Чумакова В.Т., Марикуца А.В., Румянцева М.Н. Нанокристаллический кобальтит лантана как материал для газовых сенсоров // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, №12. – С. 1390-1398.
19. Addabbo T., Bertocchia F., Forta A., Mugnainia M., Shahina L., Vignolia V., Spiniccia R., Rocchia S., Gregorkiewicz M. An artificial Olfactory System (AOS) for Detection of highly Toxic Gases in air Based on YCoO₃ // Procedia Engineering. – 2014. – V. 87. – P. 1095-1098.
20. Ghasdi M., Alamdari H. CO Sensitive Nanocrystalline LaCoO₃ Perovskite Sensor Prepared by high Energy Ball Milling // Sens. Actuators B. 2010. – V. 148. – P. 478– 485.
21. Chaudhary G., Pawar M. Sensing Behavior of Sr and Bi Doped LaCoO₃ Sensors // Sens. Transducers. 2008. – V. 88, № 2. – P. 74–78. https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/february_08/P_241.pdf
22. Tiwari S., Saleem M. Varshney M., Mishra A., Varshney D. Structural, optical and magnetic studies of YCrO₃ perovskites // Phys. B: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 546, – P. 67–72.
23. Koli P. B., Kapadnis K. H., Deshpande U. G., Tupe U. J., Shinde S. G., Ingale R. 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. 100043.

24. Matulkova I., Holec P., Pacakova B., Kubickova S., Mantlikova A., Plocek J., Nemec I., Niznanskya D., Vejpravova J. On preparation of nanocrystalline chromites by co-precipitation and autocombustion methods // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – №195. – P. 66–73.

25. 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.

26. Криштал 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.

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

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

29. Kostyukov V.F., Parshina A.S., Sladkopevtsev B.V., Mittova I.Ya. Thin Films on the Surface of GaAs, Obtained by Chemically Stimulated Thermal Oxidation, as Materials for Gas Sensors // *Coatings (MDPI)*. – 2022. – Vol. 12, №12. – P. 1819-1828.

30. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2008. – Т. 49, №6. – С. 363–384.

Воронежский государственный университет
Коротких Алла Станиславовна, магистрант
2 года обучения кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: korotkich00@mail.ru

*Кострюков Виктор Фёдорович, д. х. н., доц.
кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: vc@chem.vsu.ru

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., проф.
кафедры общей и неорганической химии
E-mail: alzavr08@rambler.ru

Voronezh State University
Korotkih Alla S., 2nd year Master's Degree of
the Department of Materials Science and Nanosystem
Industry
E-mail: korotkich00@mail.ru

*Kostyukov Viktor F., PhD., DSci., Associate
Professor of the Department of Materials Science and
Industry of Nanosystems
E-mail: vc@chem.vsu.ru

Zavrazhnov Alexander Yu., PhD., DSci., Full
Professor of the Department of General and Inorganic
Chemistry
E-mail: alzavr08@rambler.ru

GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE CHROMITES OF LANTHANUM AND YTTRIUM DOPED Mn^{2+} IONS

A.S. Korotkih, V.F. Kostyukov, A.Yu. Zavrazhnov

Voronezh State University

Abstract. Nanocrystalline chromites of lanthanum and yttrium, both individual and doped with manganese ($2+$) ions with concentrations of 5, 10 and 15 at.%, were synthesized by the sol-gel method. The phase composition of the obtained samples was studied by X-ray phase analysis (XFA), the elemental composi-

tion by local X-ray spectral microanalysis (LRSM). The sizes of the obtained nanoparticles were estimated from the coherent scattering region. Gas-sensitive properties were determined by changes in the specific surface resistance of thin films of lanthanum and yttrium chromites formed from synthesized nanopowders by Spin Coating. The specific surface resistance was determined by the four-probe Van der Pau method in air and in the presence of detectable gases: carbon monoxide and ammonia vapors, concentrations of 50 ppm. Studies have shown that the obtained nanopowders are predominantly single-phase, contain only the target phase in the rest and have a perovskite (XRF) structure. The elemental composition of nanocrystals of lanthanum chromite and gadolinium chromite is close to stoichiometric (LRSM). Oxygen deficiency (vacancy disordering) was found for all synthesized samples. The data on the coherent scattering regions indicate the nanoscale size of the synthesized samples (particle sizes do not exceed 90 nm for lanthanum chromite and 80 nm for yttrium chromite). Analysis of the gas-sensitive properties of the synthesized samples showed that they have a different sensory signal: yttrium chromite has a greater sensory response to ammonia vapor (2.3 at 280 °C), and lanthanum chromite to carbon monoxide (2.4 at 200 °C). Doping with Mn^{2+} ions has a beneficial effect on the gas-sensitive properties of synthesized materials, increasing the sensory signal of lanthanum chromite films

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. Masuda Y. Recent advances in SnO_2 nanostructure based gas sensors // *Sensors and Actuators: B. Chemical*. – 2022. – Vol. 1. №2. – P. 1-27.
3. Teterycz H., Licznarski B.W. Properties of Selective Gas-Sensitive $SnO_2/RuO_2/Pt$ Composition and Detection Mechanism // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – №153. – P. 96-104.
4. Sitnikov A.V., Zhilova O.V., Babkina I.V., Makagonov V.A., Kalinin Ju.E., Remizova O.I. Struktura i jelektricheskie svoystva plenok na osnove oksida olova, legirovannyh cirkonijem // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. – 2018. – T. 52, № 9. – S. 995-999.
5. Petrov V.V., Bayan E.M. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of $ZnO-SnO_2$ // *Chemosensors*. – 2020. – №8. – P. 1-13.
6. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO -based gas sensor: A review // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2017. – Vol. 267. – P. 242-261.
7. 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. – Vol. 190. – P. 8-15.
8. 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. – Vol. 6. – P. 79343-79349.
9. Rummyantseva M.N., Makeeva E.A., Badalyan S.M., Zhukova A.A., Gas'kov A.M. Nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 as materials for gas sensors: the relationship between microstructure and oxygen chemisorption // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 518. №4. – P. 1283-1288.
10. Obvinceva L. A. Poluprovodnikovye metalloksidnye sensory dlja opredelenija himicheskii aktivnyh gazovyh primesej v vozdušnoy srede // *Zhurn. Ros. Him. ob-va im. D. I. Mendeleeva*. – 2008. – T. 52, №2. – S. 113-121.
11. Yadav A.K., Singh R.K., Singha P. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. №229. – P. 25-30.
12. Hu J., Chen X., Zhang Y. Batch fabrication of formaldehyde sensors based on $LaFeO_3$ thin film with ppb-level detection limit // *Sensors and Actuators: B. Chemical*. – 2021. – №349. – P. 130738.
13. Qina J., Cui Z., Yanga X., Zhua S., Li Z., Lianga Y. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous $LaFeO_3$ with enhanced methanol gas sensing properties // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – №209. – P. 706-713.
14. Wang X., Qin H., Sun L., Hu J. CO_2 sensing properties and mechanism of nanocrystalline $LaFeO_3$ sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – №188. – P. 965-971.
15. Shobana M.K., Nam H.S., Choe H. The effects of lithium and yttrium substitution on the optical and structural properties of cobalt ferrites // *Indian Journal of Physics*. – 2019. №93. – P. 307-313.
16. Maheswari S., Karunakarana M., Kasirajana K., Bruno Chandrasekar L., Boomi P. Yttrium – Substituted SnO_2 thin films and its gas sensing activity against NH_3 gas: Characterization and sensitivity evaluation // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2020. № 315. – P. 112303.
17. Mandal S.K., Rakshit T., Ray S.K., Mishra S.K., Krishna P.S.R., A. Chandra Nanostructures of Sr^{2+}

doped BiFeO₃ multifunctional ceramics with tunable photoluminescence and magnetic properties // J. Phys. Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25, №5. – P. 055303.

18. Chumakova V.T., Marikuca A.V., Rumjanceva M.N. Nanokristallicheskiy kobal'tit lantana kak material dlja gazovyh sensorov // Zhurnal prikladnoj himii. – 2021. – T. 94, №12. – S. 1390-1398.

19. Addabbo T., Bertocchia F., Forta A., Mugnainia M., Shahina L., Vignolia V., Spiniccia R., Rocchia S., Gregorkiewicz M. An artificial Olfactory System (AOS) for Detection of highly Toxic Gases in air Based on YCoO₃ // Procedia Engineering. – 2014. – V. 87. – P. 1095-1098.

20. Ghasdi M., Alamdari H. CO Sensitive Nanocrystalline LaCoO₃ Perovskite Sensor Prepared by high Energy Ball Milling // Sens. Actuators B. 2010. – V. 148. – P. 478–485.

21. Chaudhary G., Pawar M. Sensing Behavior of Sr and Bi Doped LaCoO₃ Sensors // Sens. Tranducers. 2008. – V. 88, № 2. – P. 74–78.

22. Tiwari S., Saleem M. Varshney M., Mishra A., Varshney D. Structural, optical and magnetic studies of YCrO₃ perovskites // Phys. B: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 546, – P. 67–72.

23. Koli P. B., Kapadnis K. H., Deshpande U. G., Tupe U. J., Shinde S. G., Ingale R. 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. 100043.

24. Matulkova I., Holec P., Pacakova B., Kubickova S., Mantlikova A., Plocek J., Nemec I., Niznanskya D., Vejpravova J. On preparation of nanocrystalline chromites by co-precipitation and autocombustion methods // Sensors and Actuators A: Physical. – 2015. – №195. – P. 66–73.

25. 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.

26. 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.

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

28. Smirnov V.I. Nerazrushajushhie metody kontrolja parametrov poluprovodnikovyh materialov i struktur. Ul'janovsk : Izd-vo UIGTU; 2012. 75 s.

29. Kostyukov V.F., Parshina A.S., Sladkopevtsev B.V., Mittova I.Ya. Thin Films on the Surface of GaAs, Obtained by Chemically Stimulated Thermal Oxidation, as Materials for Gas Sensors // Coatings (MDPI). – 2022. – Vol. 12, №12. – P. 1819-1828.

30. Bugaenko L.T., Rjabyh S.M., Bugaenko A.L. Pochti polnaja sistema srednih ionnyh kristallograficheskikh radiusov i ee ispol'zovanie dlja opredelenija potencialov ionizacii // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Himija. – 2008. – T. 49, №6. – S. 363–384.