

УДК 621.785.36+537.31

Л.А. Башкиров, профессор; У. Барди¹, профессор; Ю.К. Гунько², доктор;
И.М. Жарский, профессор; Г.С. Петров, доцент; Н.Я. Шишкин, доцент;
А.И. Клындюк, ст. преподаватель; Н.В. Богомазова, ст. преподаватель;
О.А. Чеботарь, ассистент; В.А. Черкасов, мл. науч. сотрудник; С.В. Курган, аспирант;
Д.В. Косов, аспирант; Л.И. Куницкий, заведующий лабораторией

1. Dipartimento Di Universita di Firenze, Firenze, Italy.
2. Department of Chemistry, Trinity College, Dublin, Ireland.

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ГАЗОВ НА БАЗЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

It is shown, that increase or decrease of charge carriers concentration on a surface of semiconducting metal oxide at a chemosorption of gas – reducer or oxidizer – leads to the same electrical conductivity change, as influence of temperature. In this connection it is necessary to expect, that chemosorption of a gas – reducer or oxidizer – on a surface of metal oxide possessing phase transition metal - semiconductor, will result in to the considerable change of electrical conductivity which in such oxides changes by some orders at phase transition temperatures. It will allow to use the given metals oxides as chemical sensors of gases working at temperatures of metal – semiconductor phase transition.

Введение.

Большое распространение в качестве химических сенсоров, особенно для определения малых концентраций газов, получили полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов металлов (SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O , CuO , ZnO , CdO , NiO и др.) [1–3]. За последние 15–20 лет интенсивного исследования полупроводниковых оксидных химических сенсоров газов получен большой теоретический и экспериментальный материал. Выявлены преимущества и недостатки этого нового класса газоанализаторов. Показано, что для дальнейшего прогресса в этой области науки и техники требуется расширить круг материалов, обладающих сенсорными свойствами, и по-новому подойти к решению проблем химических сенсоров на основе оксидов металлов. В связи с этим постоянно увеличивается число работ, в которых для создания химических сенсоров используются не только простые оксиды металлов, главным образом переменной валентности, но и их соединения (BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, CaZrO_3 , SrCeO_3).

В последние годы для повышения чувствительности, быстродействия и снижения рабочей температуры химических сенсоров интенсивно ведутся исследования нанокристаллических пленок полупроводниковых оксидов и композитов на их основе. Такие пленки, состоящие из наночастиц оксидов металлов, в основном получают методом пиролиза аэрозоля или золь-гель методом [4–7].

Для решения проблемы увеличения чувствительности, селективности, стабильности химических сенсоров нами впервые предложено использовать эффект резкого (аномального) изменения величины электропроводности ряда оксидов металлов и их соединений в районе температур фазового перехода металл – полупроводник (или иного фазового перехода). Кратко рассмотрим принципы работы электрических химических сенсоров на основе оксидов металлов, затем укажем основные положения научного обоснования использования фазового перехода металл – полупроводник для создания химических сенсоров газов.

Определение концентрации газов при помощи оксидных полупроводниковых сенсоров сводится к измерению изменения электрического сопротивления элемента сенсорного устройства, происходящего в результате его взаимодействия с определяемым газом.

Полупроводниковый характер объемной проводимости оксидов металлов в значительной степени определяется дефектностью кристаллической решетки, которую можно целенаправленно изменять, проводя гетеровалентные замещения в катионной подрешетке. Значительный вклад в электропроводность поликристаллического керамического оксидного материала вносит поверхностная и межзеренная электропроводность. Поэтому электропроводность оксидов металлов является структурно-чувствительным свойством и зависит не только от объемной разупорядоченности кристаллической решетки, но и от дефектности поверхности кристаллитов и межзеренных границ, на которых и протекают окислительно-восстановительные процессы при контакте с анализируемой газовой средой. Научной основой для объяснения изменения электропроводности керамических образцов, тонких моно- и поликристаллических пленок оксидов металлов при их контакте с газовой средой различного состава является разработанная в 50–70-х годах XX века электронная теория хемосорбции и катализа на полупроводниках [8–10]. Она базируется на теории поверхностных электронных состояний полупроводников [11–13].

Одна из причин возникновения поверхностных электронных состояний заключается в обрыве периодического потенциала кристалла на поверхности. В ограниченном кристалле возникают не только квантовые состояния электронов, движущихся в объеме кристалла, но еще и дополнительные состояния, в которых электроны локализованы на самой его поверхности. Соответственно, помимо объемных уровней энергии, образующих энергетические зоны кристалла, появляются локальные уровни энергии, расположенные у самой поверхности. Наличие локальных поверхностных уровней энергии приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипнуть» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку индуцированный заряд, т. е. появляются обогащенные или обедненные носителями заряда приповерхностные слои. Возникновением таких слоев и объясняется влияние состояния поверхности на свойства полупроводников (электропроводность, работу выхода, контактную разность потенциалов). Вследствие наличия заряда на поверхности электрический потенциал в поверхностном слое полупроводника изменяется и, соответственно, искривляются энергетические зоны (рис. 1) [11]. Разность потенциалов ϕ на поверхности полупроводника и в объеме, где зоны уже горизонтальны, называют поверхностным потенциалом ϕ_s . Адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы газа могут либо отдавать электроны полупроводнику (доноры, например CO), либо присоединять электроны полупроводника к себе (акцепторы, например O₂). Адсорбция молекул акцепторов на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностной области, обедненной электронами ($\phi_s < 0$), что, в свою очередь, вызывает уменьшение электропроводности. На рис. 1а показано, что для этого случая ($\phi_s < 0$, адсорбция акцептора) энергетические зоны искривлены вверх и уровни основных носителей E_C удаляются от уровня Ферми E_F , что и приводит к обеднению электронами поверхностного слоя.

Адсорбция частиц донорного типа ($\phi_s > 0$) на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностного слоя, обогащенного электронами. Для этого случая (ад-

сорбция донора) энергетические зоны искривлены вниз и край зоны основных носителей E_C приближается к уровню Ферми E_F , что приводит к увеличению концентрации носителей заряда и при отсутствии уменьшения их подвижности – к увеличению электропроводности.

Рост заполняемости поверхности полупроводника хемосорбированными молекулами, пропорциональный содержанию этих молекул в газовой среде, увеличивает поверхностный потенциал. При этом увеличивается изгиб электронных зон, приближая или удаляя их от уровня Ферми E_F , что приводит к соответствующему изменению электропроводности, которое позволяет определять концентрацию примесного газа в воздушной среде. Поверхностная электропроводность оксидов металлов переменной валентности в интервале температур 400–700 К при хемосорбции анализируемого газа изменяется от концентрации газа по определенной зависимости, что и лежит в основе работы химического сенсора. В случае, если хемосорбция разных газов приводит к одинаковому изменению электропроводности, отдельное определение их содержания становится проблематичным. В связи с этим по-прежнему остается актуальным решение проблемы «трех S» (sensitivity, selectivity, stability), т. е. существенное повышение чувствительности, селективности, стабильности химических сенсоров [14].

Позисторный эффект полупроводникового титаната бария и его использование для создания химического сенсора газов.

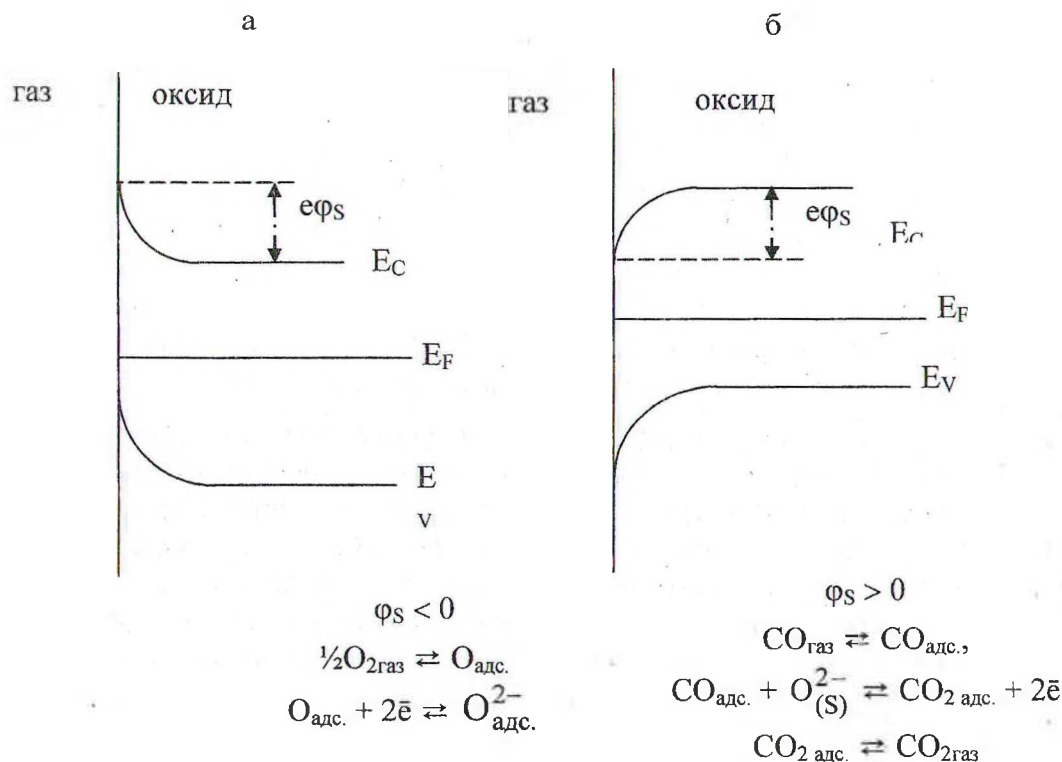


Рис. 1. Энергетическая диаграмма границы раздела газ – полупроводниковый оксид n - типа проводимости. Процессы, протекающие при хемосорбции газ-окислителя (а), газа-восстановителя (б) [11]

Сегнетокерамика на основе титаната бария BaTiO_3 со структурой перовскита стехиометрического состава является хорошим диэлектриком ($\rho \approx 10^8$ Ом·м). Однако если в нее добавить оксиды редкоземельных элементов (до 0,5 мол. %), то удельное сопротивление керамики значительно снижается (до 0,1–1000 Ом·м). Более того, в области температур фазового перехода сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую наблюдается резкое возрастание (на три и более порядков) электросопротивления, получившее название позисторного эффекта [15, 16]. Температура позисторного эффекта связана с сегнетоэлектрической температурой Кюри, которую можно смещать изовалентным замещением ионов бария ионами стронция и свинца, а ионов титана ионами циркония и олова. Температура Кюри при одних замещениях (Pb^{2+}) смещается в сторону более высоких температур, а при других замещениях (Sr^{2+} , Sn^{4+}) – в сторону более низких температур. Интервал температур, в котором проявляется позисторный эффект, может быть как узким (≈ 10 К), так и размытым (несколько десятков градусов). Природа позисторного эффекта полупроводников на основе титаната бария интенсивно изучалась многими исследователями, но окончательно не установлена.

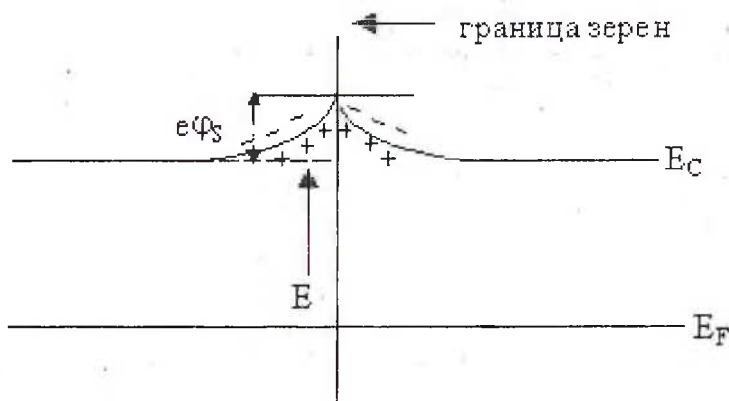


Рис. 2. Энергетическая диаграмма границы раздела зерен полупроводникового сегнетоэлектрика BaTiO_3 , легированного La_2O_3 [16]

Наибольшее признание в настоящее время получила модель Хейванга – Джонкера, связывающая аномальный рост сопротивления полупроводникового титаната бария с явлениями, происходящими на границах зерен в поликристаллическом материале. По этой модели каждое зерно окружено высокоомной прослойкой с определенным количеством поверхностных акцепторных состояний, захвативших электроны. Уменьшение концентрации носителей заряда в пограничном слое полупроводника n-типа приводит к образованию положительно заряженной области и изгибу зоны проводимости E_C вверх, а последнее – к появлению поверхностного потенциала ϕ_s по отношению к основному материалу (зерну) (рис. 2) [16]. Так как вклад в проводимость вносят только те электроны, которые в состоянии преодолеть потенциальный барьер ϕ_s , то средняя электропроводность керамики определяется уравнением $\sigma = \sigma_v \exp(-e\phi_s/kT)$, где σ_v – электропроводность основной массы зерна: $\sigma_v = en_0u$, здесь n_0 – концентрация электронов в зоне проводимости и u – подвижность. Отметим, что увеличение потенциального барьера ϕ_s приводит к уменьшению электропроводности σ . По модели Хейванга поверхностный потенциал $\phi_s \approx (en_0)/(2\epsilon\epsilon_0) \cdot b^2$, где b – толщина зоны объемного заряда, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества. Вблизи температуры Кюри диэлектрическая

проницаемость резко падает, что приводит к значительному увеличению φ_s и росту удельного сопротивления. При дальнейшем повышении температуры освобождаются электроны, захваченные поверхностными уровнями, и ширина зоны пространственного заряда уменьшается. В связи с этим удельное сопротивление образца начинает снижаться, как у обычного полупроводника.

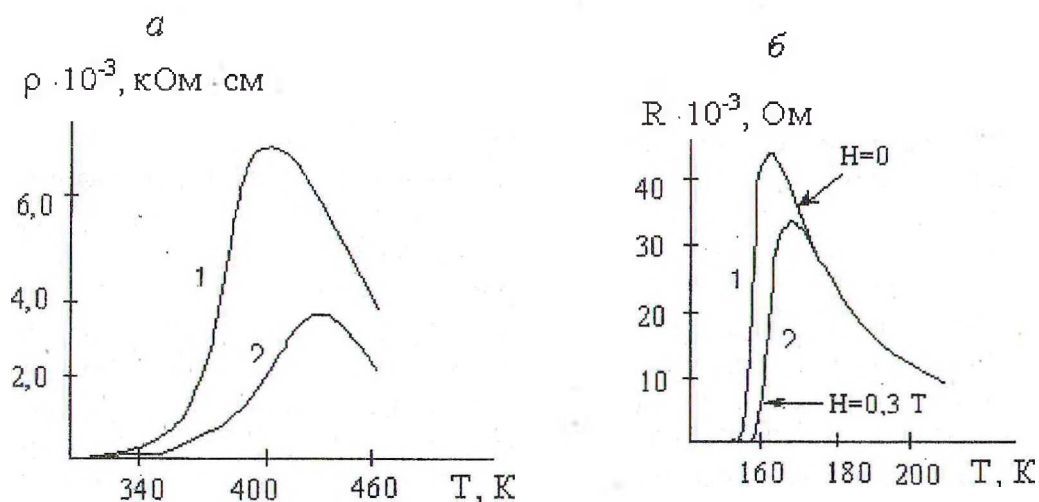


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления полупроводникового сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ (а) на воздухе (1) и в воздухе, содержащем 10 об. % NO_x (2) [18]. Температурная зависимость электросопротивления пленки манганита $\text{La}_{0,75}\text{Pr}_{0,35}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (б), напыленной на плоскость (001) LaAlO_3 , без магнитного поля (1) и в поле напряженностью 0,3 Т (2) [32]

Важно отметить, что по этой модели возникновение поверхностных состояний связывается с избыточным кислородом в поверхностных слоях зерен, поглощенным при охлаждении образцов в воздушной среде. При этом следует заметить, что такой же механизм уменьшения электросопротивления произойдет, вероятно, при увеличении числа концентрации электронов при адсорбции газа-восстановителя. Этого следует ожидать, т. к. указанная выше модель механизма позисторного эффекта в значительной степени аналогична модели, объясняющей влияние хемосорбированных молекул на электропроводность оксидов металлов переменной валентности (SnO_2 , TiO_2 и др.), используемых в качестве химических сенсоров газов. По этой причине позисторный эффект может быть использован для разработки химических сенсоров.

Так, нами показано, что титанат бария, легированный оксидом иттрия (0,2 мол. %), при температуре 380 К может служить хорошим сенсором на СО [17]. При этом установлено, что присутствие в воздухе H_2S (до 5 об. %) почти не оказывает влияния на сопротивление позисторной керамики в области позисторного эффекта, что является безусловным преимуществом, т. к. позволяет создавать газовые сенсоры, способные селективно детектировать СО в воздухе в присутствии H_2S . Нами также установлено, что полупроводниковый сегнетоэлектрик $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{SnO}_3$ является чувствительным сенсором на NO_x (рис. 3а) [18]. Когда на поверхности полупроводникового оксидного химического сенсора на основе SnO_2 , TiO_2 , ZnO и др. находится катализатор (Pt, Pd и др.), ускоряющий протекание реакций анализируемого газа с кислородом или другим газом, то изменение электропроводности оксида происходит также за счет

локального изменения температуры. Чувствительность такого сенсора тем выше, чем больше температурный коэффициент электросопротивления оксида. Для вышеуказанных оксидов он не превышает 9% при изменении температуры на 1 К. В районе температур позисторного эффекта полупроводникового титаната бария температурный коэффициент электросопротивления может достигать величины 50% на 1 К. Получение химического сенсора такого типа на основе полупроводникового титаната бария проведено в работе [19].

Фазовый переход металл – полупроводник в оксиде ванадия VO_2 и кобальти-тах лантана, неодима, гадолиния со структурой перовскита и обоснование его использования для создания химических сенсоров.

К настоящему времени усилиями многих исследователей обнаружен сравнительно большой круг веществ, у которых при температуре ниже T_n металлическая электропроводность переходит в полупроводниковую, т. е. происходит фазовый переход металл – полупроводник. К таким веществам, например, относится VO_2 , у которого при температуре 340 К величина электропроводности изменяется на 5 порядков, а у таких, как LaCoO_3 , NdCoO_3 , GdCoO_3 , она при 400–600 К изменяется в 10^4 и более раз (рис. 4) [20–24]. К веществам, обладающим фазовым переходом металл – полупроводник, относятся также оксиды V_3O_5 , Ti_3O_5 , WO_3 и сульфиды NiS , FeS , у которых температура фазового перехода металл – полупроводник выше комнатной. Известно большое количество работ, в которых исследовалась структура, электрические, магнитные, оптические свойства этих веществ в широком интервале температур, особенно при температурах фазового перехода. На их основе предложено несколько моделей, объясняющих механизм такого фазового перехода, а также разработан ряд практически важных устройств (для регистрации голограмм, переключающие элементы, термические реле) [20].

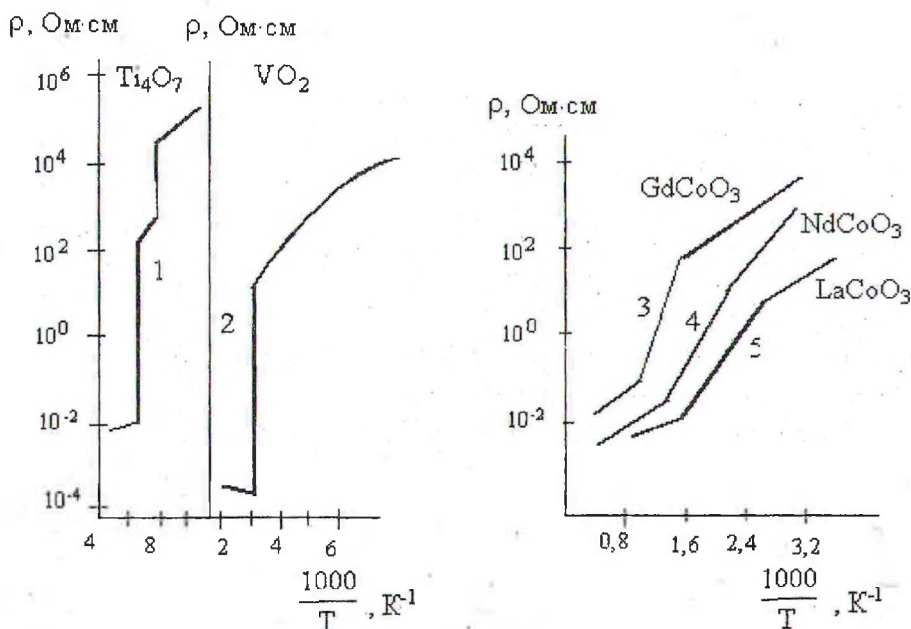


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления оксидов Ti_4O_7 (1), VO_2 (2) [20] и кобальтитов GdCoO_3 (3), NdCoO_3 (4), LaCoO_3 (5) [24]

Установлено, что фазовый переход металл – полупроводник сопровождается деформацией кристаллической решетки. Например, высокотемпературная металлическая фаза VO_2 имеет тетрагональную структуру рутила. При переходе в низкотемпературную фазу происходит моноклинное искажение рутильной структуры, в результате которого кристаллическая ячейка удваивается. Искажение кристаллической решетки, возникающее при понижении температуры металлической фазы, может стать энергетически выгодным в том случае, если общая энергия искаженного состояния окажется меньше, чем у неискаженного [20]. Поскольку упругая энергия решетки растет с увеличением деформации решетки, то такое увеличение энергии должно быть скомпенсировано уменьшением энергии электронов. Энергия же электронов для таких деформаций снижается при уменьшении энергии занятых и увеличении энергии свободных состояний. Это означает, что происходят такие искажения решетки, которые выгодны для образования запрещенной зоны. Согласно этой модели, основное состояние (при $T = 0 \text{ K}$) – диэлектрическое, и сама запрещенная зона вызвана деформацией решетки. Если увеличивать концентрацию электронов в зоне проводимости (при повышении температуры или адсорбции газа-восстановителя), то начнет повышаться энергия электронной системы, что приведет к уменьшению искажения решетки, и, в конце концов, запрещенная зона может исчезнуть, т. е. произойдет фазовый переход металл – полупроводник. Таким образом, ширина запрещенной зоны E_g пропорциональна концентрации носителей заряда n , т. е. $E_g = E_{g0} - Kn$, где E_{g0} – запрещенная зона при $n = 0$; K – константа электронно-фононного взаимодействия (связь деформации решетки и энергии электронов). При увеличении температуры (или адсорбции газа-восстановителя) ширина запрещенной зоны уменьшается из-за увеличения концентрации носителей заряда. Это увеличение ведет к уменьшению искажения решетки, последнее приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, пока она не «захлопнется». При этом искажение исчезает полностью, т. е. происходит фазовый переход металл – полупроводник. Многими исследователями отмечается, что наблюдается аналогия между перколяционным переходом и переходом металл – диэлектрик. Например, вблизи фазового перехода металл – полупроводник в пленках VO_2 происходит образование смеси металлической и полупроводниковой фаз. Концентрация одной фазы, сосуществующей с другой, является функцией температуры (концентрации адсорбированного газа-окислителя или восстановителя). Исследованием электропроводности таких двухфазных систем занимается бурно развивающаяся в последнее время теория протекания. Теория протекания объясняет переход от диэлектрической проводимости к металлической увеличением доли объема x , занятого металлической фазой. При некотором значении $x = x_c$ возникает бесконечный кластер из металлических областей, или, другими словами, сквозной путь тока от одного электрода к другому. Значение x_c называется порогом протекания. Фазовый переход металл – полупроводник пленок VO_2 в ряде работ объясняется именно теорией протекания. Следует еще раз обратить внимание, что увеличение концентрации носителей заряда может происходить не только при повышении температуры, но и при адсорбции газа-восстановителя (донора). Следовательно, адсорбция газа-восстановителя при температурах, близких к температуре фазового перехода металл – полупроводник (диэлектрик), может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны таких соединений, как VO_2 , и, как следствие, к значительному изменению электропроводности. Это положение подтверждается тем, что в литературе имеется сообщение [25] о возможности получения перехода металл – изолятор с помощью хемосорбции на поверхности пленки VO_2 водорода, выделяемого при электролизе электролита, в кото-

рый погружена пленка. Убедительно это доказывается сравнением изменения коэффициента отражения света ($\lambda = 9$ мкм) от поверхности пленки VO_2 при нагревании (рис. 5а) и выделении водорода при электролизе (рис. 5б). В этой работе сделан вывод об одинаковой природе процессов фазового перехода металл – полупроводник VO_2 , вызванных температурой и хемосорбцией.

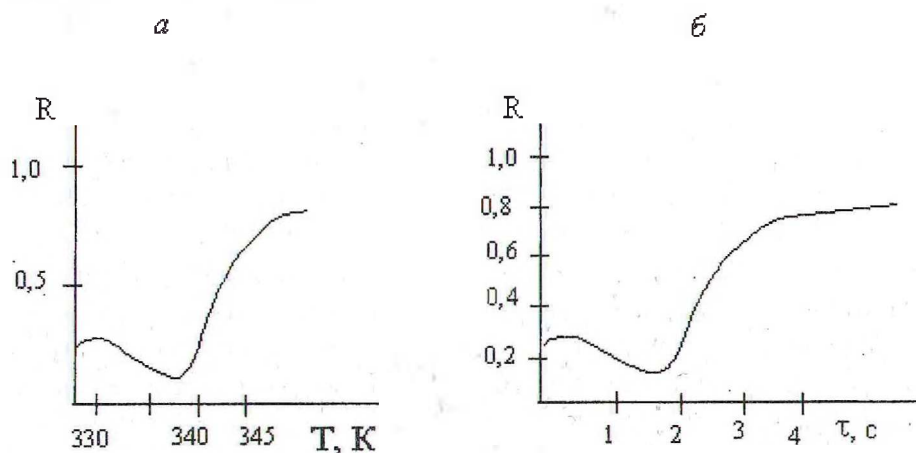


Рис. 5. Зависимость коэффициента отражения света ($\lambda = 9$ мкм) от температуры (а), времени выделения H_2 при электролизе (б) [25]

Природа фазового перехода металл – полупроводник кобальтитов лантана, неодима, гадолиния иная, чем у VO_2 . Установлено, что он осуществляется без увеличения концентрации носителей заряда и определяется переходами трехвалентных ионов кобальта из низкоспинового состояния $\text{Co}^{\text{III}} 3d^6$ -электронов ($t_{2g}^6 e_g^0$) сначала в промежуточное спиновое состояние ($t_{2g}^5 e_g^1$), а затем в высокоспиновое состояние Co^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^2$), а также протеканием реакции $\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{\text{IV}}$ [22, 26, 27]. Электроны t_{2g} локализованы на ионах кобальта, а e_g – делокализованы, и они ответственны за увеличение электропроводности в интервале температур фазового перехода полупроводник – металл. В литературе отсутствуют сведения о влиянии хемосорбции газа-восстановителя или окислителя на поверхности кобальтитов редкоземельных элементов на их электропроводность. Есть основания ожидать, что оно будет значительным, т. к. изменение концентрации носителей заряда в приповерхностном слое должно привести к изменению соотношения количества ионов кобальта в низко- и высокоспиновом состояниях.

Одинаковый характер воздействия температуры и хемосорбции газа-восстановителя или окислителя на поверхности полупроводникового оксида вытекает также из анализа механизма проявления гигантского магниторезистивного эффекта, фазового перехода металл – полупроводник и концентрационного фазового перехода у твердых растворов манганитов со структурой перовскита.

Фазовый переход металл – полупроводник в твердых растворах манганитов редкоземельных, щелочноземельных элементов и возможность его использования при разработке химических сенсоров.

В последние годы резко повысился научный интерес к исследованиям твердых растворов манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением в них в интервале температур 4–400 К гигантского отрицательного магнитосопротивления [28–30], т. е. уменьшения их элек-

тросопротивления при приложении внешнего магнитного поля (рис. 3б). Но повышенный интерес к манганитам связан не только с возможным техническим применением эффекта колоссального магнитосопротивления в электронике (магнитная запись информации). Дело в том, что манганиты являются очень хорошими объектами для изучения широкого спектра взаимосвязанных магнитных, электрических свойств, параметров кристаллической структуры, а также различных фазовых магнитных и структурных переходов, происходящих при изменении состава, температуры, внешнего магнитного поля. Установлено, что манганиты $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ ($A - La$, редкоземельные элементы), $B^{2+}Mn^{4+}O_3$ ($B - Ca, Sr, Ba, Pb$) являются антиферромагнитными высокоомными полупроводниками, а их твердые растворы при определенном соотношении ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} имеют ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и значительную величину удельной электропроводности порядка $10^2-10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (рис. 6) [31]. На кривых температурной зависимости удельного электросопротивления высокопроводящих ферромагнитных твердых растворов манганитов в районе температуры Кюри наблюдается пик повышения–понижения электросопротивления на десятки и сотни процентов, т. е. наблюдается фазовый переход металл – полупроводник.

Приложенное внешнее магнитное поле уменьшает электросопротивление наиболее сильно при температуре фазового перехода (рис. 3б). Например, установлено, что в двойной системе манганитов $(1-x)La^{3+}Mn^{3+}O_3 + xCa^{2+}Mn^{4+}O_3$ при небольшом замещении ионов La^{3+} ионами Ca^{2+} сохраняется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , переходящее затем ($0 < x < 0,1$) в смешанное состояние, при котором сосуществуют области (фазы) антиферромагнитного и ферромагнитного упорядочения. При таких концентрациях ионов Mn^{4+} ($0 < x < 0,1$) фазовое расслоение ферромагнитных «капель» в антиферромагнитной матрице схематически показано на рис. 7а [29]. Так как ферромагнитные (высокопроводящие) «капли» разделены изолирующими прослойками антиферромагнитной фазы, то кристалл в целом является изолятором. По мере роста концентрации носителей заряда (увеличение концентрации ионов Mn^{4+}) объем ферромагнитной фазы увеличивается. При достижении некоторой критической концентрации пр ферромагнитные «капли» приходят в контакт друг с другом, т. е. наступает перколяция ферромагнитного упорядочения и электронной жидкости (делокализованные электроны) или дырочной жидкости (делокализованные дырки).

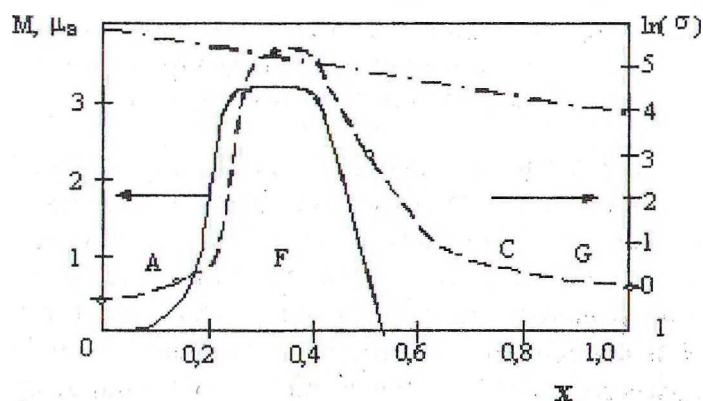


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: M – намагниченность; σ – электропроводность при $T=80 \text{ К}$; F – ферромагнитная фаза; A, C и G – антиферромагнитные фазы [31]

Тем самым происходит концентрационный переход изолятор – металл. Не исключено, что хемосорбция газа-восстановителя или окислителя на поверхности манганита с концентрацией носителей заряда, близкой к критической n_p , приведет к переходу изолятор (полупроводник) – металл за счет изменения концентрации носителей заряда. Следовательно, на основе таких твердых растворов манганитов (например, $\text{La}_{0,825}\text{Ca}_{0,175}\text{MnO}_3$ [22]), вероятно, можно попытаться создать химический сенсор газов. При еще большем замещении ионов лантана ионами кальция ($x \approx 0,2 - 0,3$) доля ферромагнитной фазы увеличивается, и теперь антиферромагнитные «капли» находятся в ферромагнитной матрице (рис. 7б). Твердые растворы манганитов лантана, кальция становятся ферромагнитными. У них вблизи температуры Кюри (250 К) наблюдается фазовый переход металл – полупроводник. В ферромагнитной фазе один электрон из четырех неспаренных 3d-электронов ионов Mn^{3+} находится в делокализованном состоянии, что и приводит к высокому значению электропроводности металлического характера. Наоборот, в антиферромагнитной фазе все 3d-неспаренные электроны ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} локализованы на этих ионах, и полупроводниковая электропроводность такой фазы мала. В твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M - \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$), в которых сосуществуют антиферромагнитная и ферромагнитная фазы (особенно вблизи температуры Кюри ферромагнитной фазы), внешнее магнитное поле увеличивает долю ферромагнитной составляющей и тем самым облегчает туннелирование электронов между ферромагнитными областями, разделенными антиферромагнитной малопротянутой средой, что и приводит к понижению сопротивления.

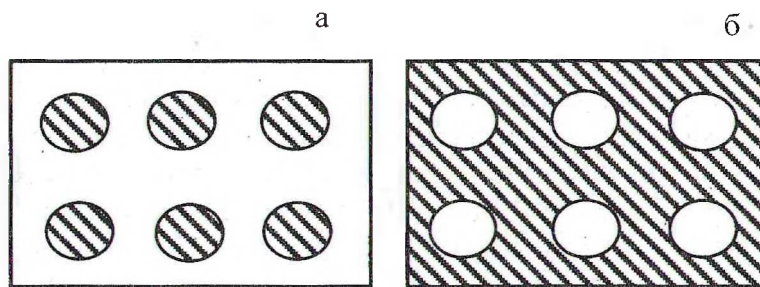


Рис. 7. Двухфазное состояние вырожденного антиферромагнитного полупроводника: (а) изолирующее, (б) проводящее (заштрихована ферромагнитная, не заштрихована антиферромагнитная часть) [29]

Это один из механизмов, объясняющих гигантское магнитосопротивление твердых растворов на основе манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов. Следует ожидать, что хемосорбция активного газа может привести к увеличению числа носителей заряда и тем самым увеличить долю ферромагнитной фазы. Это, как и наложение внешнего магнитного поля, должно привести к увеличению электропроводности. Следовательно, хемосорбция газа-восстановителя или окислителя, вероятно, будет оказывать такое же воздействие на электропроводность, как и внешнее магнитное поле (отрицательный магниторезистивный эффект). Косвенно на это указывает и сравнение температурной зависимости электросопротивления твердого раствора $\text{La}_{0,35}\text{Pr}_{0,35}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ без поля и при наложении магнитного поля (рис. 3б) с температурной зависимостью электросопротивления сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, в

чистом воздухе и с примесью NO_x (рис. 3а). Предполагается, что такие же кривые будут получены и для манганитов. Для твердого раствора манганитов, в котором сосуществуют ферромагнитная металлическая и антиферромагнитная диэлектрическая фазы, справедлива модель изгиба зон проводимости и валентной на границе раздела металл – полупроводник (рис. 8) с образованием потенциального барьера V_s (барьера Шоттки) [12]. Данная диаграмма приведена для случая, когда работа выхода электронов из полупроводника ϕ меньше работы выхода электронов из металла ϕ_M . При контакте этих веществ друг с другом некоторое количество электронов с поверхностного слоя полупроводника переходит в металл. Это приводит к образованию в полупроводнике области, обедненной электронами, протяженностью L . Такая же обедненная электронами область образуется при хемосорбции газа-окислителя на поверхности полупроводникового оксида n -типа проводимости. Это приводит к возникновению поверхностного потенциала ϕ_s , по смыслу близкого к барьеру Шоттки V_s , и изгибу вверх зоны проводимости и валентной зоны (рис. 1а). Как справедливо отмечено в работе [6], присутствие в атмосфере молекул газов, отличающихся своими окислительно-восстановительными свойствами от кислорода воздуха, уже при обычных условиях ($T \approx 298 \text{ K}$) может привести к заметному изменению электрических свойств приповерхностного слоя полупроводникового оксида.

Например, взаимодействие газа-восстановителя CO с поверхностью полупроводникового оксида можно описать уравнениями $\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_s$, $\text{CO}_s + \text{O}_s^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(s)} + 2e$, $\text{CO}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}}$. При более высоких температурах взаимодействие адсорбированного газа-восстановителя или окислителя может протекать с участием ионов кислорода оксида. При этом эквивалентное количество ионов металла переменной валентности понизит (или повысит) свой заряд. Хемосорбция газов-окислителей или восстановителей на поверхности твердых растворов манганита, вероятно, также может привести к изменению соотношения количеств ионов марганца Mn^{3+} , Mn^{4+} , от которого зависят многие физические свойства этих соединений, в частности электропроводность. Особенно сильного такого влияния следует ожидать у твердых растворов, расположенных в районе составов резкого изменения электропроводности от содержания ионов щелочноземельного элемента. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ им отвечают твердые растворы, содержащие приблизительно 20 и 50% кальция (рис. 6).

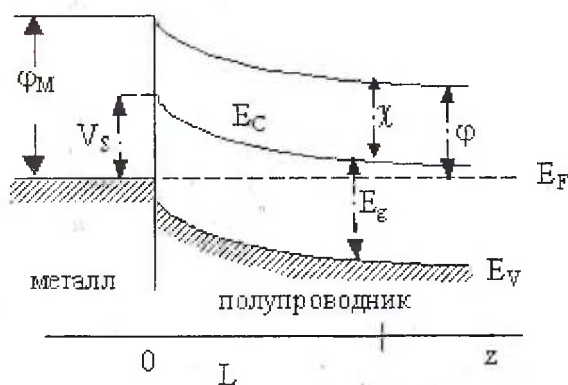


Рис. 8. Энергетическая диаграмма границы раздела металл – полупроводник: L – протяженность обедненного слоя; ϕ_M – работа выхода металла; ϕ – работа выхода полупроводника; V_s – барьер Шоттки; χ – электронное сродство [12]

Еще одна особенность физико-химической природы твердых растворов манганитов со структурой перовскита может быть использована для создания эффективно работающих химических сенсоров газов. Необходимо отметить, что важной особенностью манганитов является сильное взаимодействие электронной и решеточной подсистем. Это связано с тем, что ион Mn^{3+} является ян-теллеровским ионом, и поэтому всякое фазовое расслоение вызывает появление упругих деформаций кристаллической решетки. По этой причине кубическая структура перовскита переходит в орторомбическую или ромбоэдрическую структуру. При определенной температуре, которая зависит от концентрации ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , эффект Яна – Теллера исчезает, и кристаллическая структура становится кубической. При понижении концентрации ян-теллеровских ионов Mn^{3+} температура такого структурного фазового перехода уменьшается и может достичь комнатной температуры. Такой структурный переход принято называть концентрационным фазовым переходом. Хотя при таком фазовом переходе электросопротивление изменяется незначительно, но и его не следует считать бесперспективным для создания химических сенсоров. Может оказаться, что именно при хемосорбции только определенного (а не ряда) газа-восстановителя или окислителя будет происходить изменение электросопротивления, достаточное для определения концентрации этого газа. К тому же известно, что при структурных превращениях реакционная способность твердых фаз повышается (эффект Хедвала). По этой причине окислительно-восстановительные процессы на поверхности с участием ионов кислорода манганита и хемосорбированных молекул газа будут протекать более интенсивно, что может повлиять на величину электропроводности.

Большим разнообразием фазовых переходов, сопровождающихся изменением структуры и электропроводности, обладают многие перовскитоподобные купраты и никелаты редкоземельных и щелочноземельных элементов. Во многом они аналогичны переходам, протекающим в твердых растворах манганитов. Поэтому такие соединения также могут оказаться перспективными материалами для создания химических сенсоров. В заключение следует отметить, что приведенное выше научное обоснование использования оксидов, обладающих фазовым переходом металл – полупроводник, для создания химических сенсоров газов выполнено для процессов, протекающих на нелегированных благородными металлами поверхностях оксидов. Они будут протекать с еще большей эффективностью при наличии на поверхности таких каталитически активных металлов, как Pt, Pd и др.

Еще раз отметим, что процессы, протекающие на поверхности полупроводникового оксида металла, служащего в качестве катализатора или в качестве рабочего элемента химического сенсора газов, во многом являются аналогичными. В связи с этим следует ожидать, что оксидные катализаторы, активность которых понижается или даже полностью подавляется незначительным количеством определенного примесного газа (каталитические яды), могут служить селективными химическими сенсорами на соответствующий каталитический яд. Судить о концентрации газа-яда, очевидно, можно будет по уменьшению скорости модельной реакции, подавляемой определяемым газом-ядом в наибольшей степени. Вероятно, на этом принципе можно будет создать новый тип селективных химических сенсоров газов. Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kupriyanov L. Yu. (Edited). *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies // Handbook of Sensors and Actuators Series.* – 1996. – V. 4. – 412 p.
2. Selyama (Edited) T. *Chemical Sensors Technology.* Tokyo / Amsterdam: Kodansha / Elsevier. – 1998. – V. 1. – 526 p.
3. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. // *Неорганические материалы.* – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 369–378.
4. W. Göpel // *Sensors and Actuators. A.* – 1996. – V. 56. – P. 83–102.
5. Moseley P.T. // *Sensors and Actuators. B.* – 1992. – V. 6. – P. 149–156.
6. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. // *Журнал прикладной химии.* – 2001. – Т. 74. Вып. 3. – С. 430–434.
7. Ivanovskaya M.I., Bogdanov D.A., Orlik D.R., Gurio A.Ch., Romanovskaya V.V. // *Thin Solids Films.* – 1997. – V. 296. – P. 41–43.
8. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронная теория катализа на полупроводниках.* – М.: Издательство физико-математической литературы. – 1960. – 187 с.
9. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции.* – М.: Наука, 1987. – 432 с.
10. Киселев В.Ф., Крылов О.В. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках.* – М.: Наука, 1979.
11. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников.* – М.: Наука, 1977. – 672 с.
12. Bechstedt F., Enderlein P. *Semiconductors Surfaces and Interfaces Their Atomic and Electronic Structures // Physical Research.* Akademic-Verlad Berlin, 1988.
13. Сухарев В.В., Мясников И.А. *Теоретические основы метода полупроводниковых сенсоров в анализе активных газов. I. Физические принципы использования полупроводниковых адсорбентов в качестве детекторов // ЖФХ.* – 1986. – Т. 60, № 60. – С. 2388–2401.
14. Мясников И.А. В кн.: *Электрические явления в адсорбции и катализе на полупроводниках.* – М.: Мир, 1969. – С. 110–132.
15. Morrison S.R. *Selectivity in Semiconductor Sensors // Proc. of the 2-nd Int. Meet. on Chemical Sensors.* Bordeaux, France, 1986. – P. 39–48.
16. Окадзаки К. *Полупроводники на основе титаната бария.* – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
17. Шефтель И.Т. *Терморезисторы.* – М.: Наука, 1973. – 416 с.
18. Bashkirau L.A., Shishkin N.Y., Kurbachev O.I., Chebotar O.A., Zharsky I.M. // *Sensors and Actuators.* – 1999. – Vol. 55. – P. 65–69.
19. Башкиров Л.А., Шишкин Н.Я., Чеботарь О.А., Курбачев О.И., Жарский И.М. // *Весті НАНБ. Серія хім. наук.* – 1999. – № 1. – С. 43–47.
20. Reigel J., Hardtl. K.H. // *Sensors and Actuators.* – 1990. – Vol. 1. – P. 54–57.
21. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение.* – Л.: Наука, 1979. – 183 с.
22. Мотт Н.Ф. *Переходы металл–диэлектрик.* – М.: Наука, 1979. – 342 с.
23. Гуденаф Д. *Магнетизм и химическая связь.* – М.: Металлургия, 1968. – 325 с.
24. Метфессель Э., Матгис Д. *Магнитные полупроводники.* – М.: Мир, 1972. – 405 с.
25. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. *Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств.* – М.: Наука, 1990. – 198 с.
26. Chenevas P.A. // *J. Physique.* – 1976. – Vol. 37. – P. 64–75.

27. Stolen S., Gronvold F., Brinks H. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55, № 21. – P. 64–75.
 28. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. // *J. Sol. St. Chem.* – 1995. – Vol. 118, № 2. – P. 323–336.
 29. Coey J.M.D., Viret M., Svon Molnar // *Adv. Phys.* – 1998. – V. 48, № 2. – P. 167–293.
 30. Нагаев Э.Л. // *Успехи физ. наук.* – 1996. – Т. 166, № 8, – С. 833–858.
 31. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.М. // *Успехи физ. наук.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
 32. Wollan E.O., Koechler W.C. // *Phys. Rev.* 1955. – V. 100. – P. 564.
 33. Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Босак А.А., Амеличев В.А., Бабушкина Н.А., Беляева Л.М. // *Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тезисы докладов.* – Екатеринбург. – 1998. – С. 139–140.

УДК 546.814+539.23

Л.А. Башкиров, профессор; А.В. Березняцкий, мл. науч. сотрудник; Т.А. Бутько, доцент; Г.П. Дудчик, доцент; А.И. Клындюк, ст. преподаватель; Л.Я. Крисько, доцент; Л.И. Красовская, профессор; Е.М. Некрашевич, мл. науч. сотрудник; Г.С. Петров, доцент; А.А. Шершавина, доцент; Т.А. Шичкова, доцент; Е.А. Чижова, ассистент; О.А. Чеботарь, ассистент; Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ КВАЗИДВОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

The results of research of concentration dependences of unit cell parameters, specific magnetization of saturation, Curie temperature and electrical resistivity of manganites solid solutions of two quasi-binary systems $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ are presented. The boundary compounds ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ etc.) of these systems have maximal Curie temperature and maximal magnetoresistivity in a number of solid solutions of quasi-binary systems $\text{LaMnO}_3 - \text{MMnO}_3$ (M – Ca, Sr, Ba, Pb). The results are obtained for the first time.

Введение. В последние годы резко повысился научный интерес к исследованию твердых растворов манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением у них в широком интервале температур, включая и комнатную, гигантского отрицательного магнитосопротивления, т. е. уменьшения их электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля [1–3]. Интересные данные получены из исследований концентрационной зависимости параметров кристаллической, магнитной структур, намагниченности, электросопротивления и других свойств при различных температурах для непрерывного ряда твердых растворов двойных систем манганитов $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3 - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, где A^{3+} – ионы La^{3+} и редкоземельных элементов, B^{2+} – Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . В частности, установлено, что манганиты $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ являются антиферромагнитными низкопроводящими полупроводниками, а их твердые растворы при определенном соотношении ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} имеют ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и значительную величину удельной электропроводности (порядка $10^{-2} - 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), температурная зависимость которой в районе температуры Кюри резко переходит от металлического характера к полупроводниковому, т. е. наблюдается фазовый переход металл – полупроводник. К настоящему времени в каждой двойной системе $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3 - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ обнаружен твердый раствор с температурой Кюри, расположенной в ин-