

03,08

Многослойные селективные сенсорные структуры на основе нестехиометрических оксидов марганца и олова

© В.В. Болотов, Е.В. Князев[✉], С.Н. Несов, К.Е. Ивлев, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, Е.А. Росликова, Д.В. Соколов

Омский научный центр Сибирского отделения РАН,
Омск, Россия

[✉] E-mail: knyazevyegor@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2024 г.

В окончательной редакции 10 августа 2024 г.

Принята к публикации 11 августа 2024 г.

Исследованы морфология химический и элементный состав нестехиометрического оксида марганца, полученного различными способами, для применения его в качестве сорбирующего слоя. Исследованы изменения химического состояния марганца после взаимодействия с парами сероводорода. Показаны различия в механизме сорбции для слоев, полученных при различных технологических режимах. Продемонстрирована возможность создания тестовой сенсорной структуры с сорбирующим слоем на основе оксидов марганца и олова.

Ключевые слова: газовые сорбенты, газовые сенсоры, оксид марганца, оксид олова.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59072.203

1. Введение

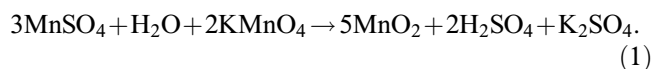
Проблема определения концентраций элементов загрязнителей и вредных примесей в атмосфере и готовой продукции является актуальной для экологии, контроля технологических процессов и охраны труда. Существует необходимость создания устройств, способных регистрировать малые концентрации загрязняющих соединений, обладая при этом стабильностью и селективностью. К классу наиболее широко встречающихся технологических загрязнителей относятся серные соединения (H_2S , SO_2 и т.д.), азотные соединения (NH_3 , NO_2) [1–6]. Для удаления серосодержащих примесей из газовой фазы широко применяются сорбенты на основе оксидов металлов (MnO , CaO , ZnO , V_2O_5 и др.) [1,5–8], при этом связывание молекул серосодержащих газов обеспечивается протекающими химическими реакциями на поверхности сорбентов. Весьма перспективным материалом для применения в качестве сорбента является оксид марганца, поскольку обладает высокой активностью при взаимодействии с серосодержащими и азотными соединениями, а также высокой емкостью сорбции [1–7]. Таким образом, задача повышения селективности и чувствительности резистивных газовых сенсоров может быть решена применением в качестве фильтрующих и сорбирующих компонентов слоев оксида марганца. В такой конфигурации формируется многоуровневая вертикально-интегрированная сенсорная структура, включающая фильтрующие, сорбирующие и чувствительные слои.

В настоящей работе исследуется морфология, химический и элементный состав слоев MnO_x , а также процессы, протекающие при взаимодействии молекул H_2S

с поверхностью оксида марганца. Проведен сравнительный анализ сорбционных материалов на основе оксида марганца, полученных по различным технологическим режимам.

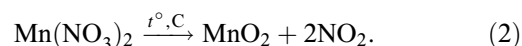
2. Эксперимент

Исследуются два типа сорбирующих слоев на основе оксида марганца, полученные различными способами. В первом случае сорбирующий слой оксида марганца наносился из спиртовой суспензии порошка MnO_2 . Порошок диоксида марганца получен при реакции между растворами MnSO_4 и KMnO_4 :



Образовавшийся осадок диоксида марганца осаждался на фильтре, промывался дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре. Покрытие, полученное указанным выше способом, может быть охарактеризовано как порошковый слой оксида марганца.

Во втором случае слой MnO_x был получен путем термического разложения нитрата марганца непосредственно на подложке:



Процесс формирования пленки оксида марганца проходил следующим образом. На подложку сначала наносился слой раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в этиловом спирте с концентрацией 0.14 М, с последующей сушкой при комнатной температуре. Затем подложки медленно нагревались до температуры 350 °С, и выдерживались

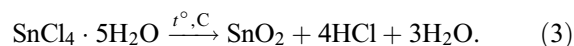
при данной температуре в течение 5 min. При этом на подложке формировалась островковая структура кристаллитов оксида марганца. Процедура повторялась до получения сплошного слоя MnO_x в виде тонкой пленки.

Исследования морфологии и элементного состава слоев MnO_x приводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДА) на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca-XAct.

Исследование химического состояния слоев оксида марганца до и после сорбции H_2S проводилось с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке Surface Science Center (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался немонохроматический источник с Al-анодом с энергией фотонов, равной 1486.7 eV. Спектры РФЭС измерялись в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Torr) с использованием анализатора MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 3 mm, мощность источника 240 W. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло ~ 0.2 eV, обзорных спектров ~ 1.2 eV. Глубина анализа данным методом составляла ~ 5 nm. Калибровка спектров проводилась по положению фотоэлектронной линии C1s (энергия связи 285 ± 0.1 eV).

Для исследования сорбционных процессов в слоях оксида марганца при взаимодействии с сероводородом производилось выдерживание образцов в атмосфере H_2S с концентрацией 8000 ppm в течение трех дней. Образцы после экспозиции перемещались непосредственно в камеру загрузки РФЭС-спектрометра без длительного контакта с атмосферой.

Электрофизические исследования проводились на тестовой структуре, содержащей газочувствительный и сорбирующий слой. В качестве газочувствительного элемента использовалась пленка нестехиометрического оксида олова на ситалловой подложке размером 10×10 mm. Оксид олова получен методом химического осаждения из газовой фазы при термическом разложении четыреххлористого олова:



На поверхность пленки оксида олова наносился слой оксида марганца, описанными выше методами. Сопротивление резистивного газочувствительного элемента оценивалось из линейных вольт-амперных характеристик, которые измерялись с помощью LCR meter Agilent E4980A.

Для оценки газосорбционных характеристик слоев оксида марганца строились зависимости нормированного сопротивления тестовой структуры (R/R_0) от времени при напуске H_2S в газовую камеру, где R — сопротивление пленки после экспозиции газа, R_0 — сопротивление до экспозиции газа.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения слоев MnO_x , полученных в различных режимах. Образцы, полученные путем нанесения из суспензии порошкового MnO_x , имеют ярко выраженную зеренную структуру, с размером зерен ~ 50 – 100 nm (рис. 1, а и б). При этом зерна имеют развитую поверхность, со множеством кристаллитов размером 100 – 500 nm. При такой структуре слой оксида марганца имеет значительную площадь поверхности, что положительно скажется на сорбционных свойствах. Толщина слоя оксида марганца, полученного нанесением из суспензии, составляет 300 – 500 nm.

Оксид марганца, полученный методом термического разложения, имеет более однородную структуру с размытыми границами кристаллитов. Это обусловлено тем, что в результате послойного нанесения оксида марганца особенности рельефа, образованные на предыдущем этапе, скрываются слоем, который наносится следом. На поверхности наблюдаются трубчатые структуры, сформированные в результате сворачивания отдельных участков слоя при его формировании методом термическом разложения. Диаметр трубчатых структур варьируется от 100 nm до 1 μm . Также к особенностям пленочного слоя оксида марганца можно отнести наличие пористой структуры с диаметром пор от 50 nm до 1 μm .

Исследование элементного и химического состояния слоев оксида марганца в результате сорбции сероводорода проводилось методом РФЭС. На рис. 2 представлены обзорные РФЭС-спектры образцов оксида марганца до и после экспозиции в парах H_2S . в спектрах исходных образцов (рис. 2, кривые 1 и 3) присутствуют фотоэлектронные линии марганца (Mn2p, Mn3s), кислорода (O1s) и углерода (C1s) [9]. Наличие углерода в спектрах образцов связано с адсорбцией загрязнений при хранении образца на воздухе. в спектрах образцов после экспозиции в сероводороде (рис. 2, кривые 2 и 4) наблюдаются фотоэлектронные линии серы. При этом, в спектре порошкового слоя оксида марганца (рис. 2, кривые 2) только линия S2p (энергия связи ~ 165 eV) имеет интенсивность выше уровня фона, тогда как в спектре пленочного слоя оксида марганца присутствуют достаточно интенсивные линии S2p и менее интенсивная линия S2s (энергия связи ~ 230 eV) [9]. Последнее указывает, что сорбционная способность пленочного образца значительно выше по сравнению с порошковым. Также на обзорном РФЭС спектре образца, полученного методом термического разложения, после экспозиции (рис. 2, кривая 4) наблюдается изменение формы пика Mn2p, что указывает на изменение химического состояния марганца.

В таблице представлены результаты количественного элементного анализа образцов MnO_x , проведенного по обзорным РФЭС-спектрам с применением коэффициентов элементной чувствительности.

Видно, что концентрация серы после экспозиции в H_2S на поверхности пленочного образца более чем

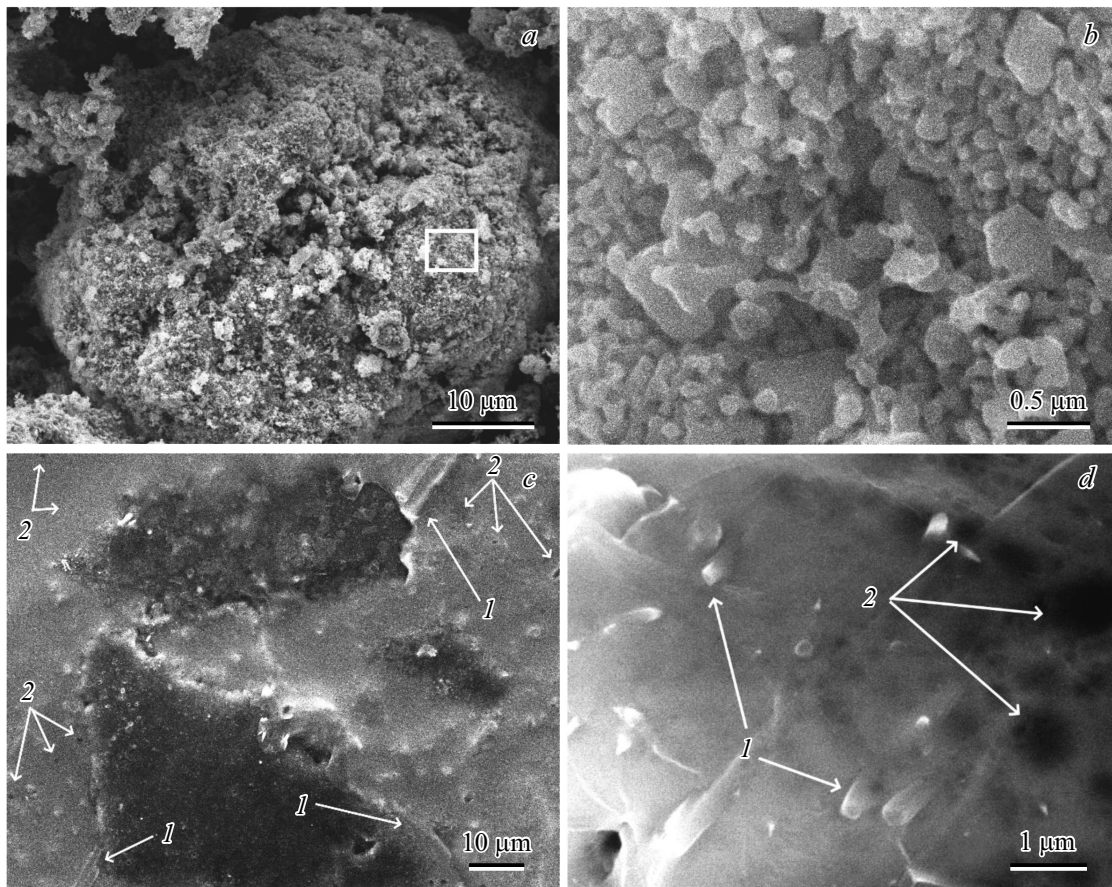


Рис. 1. РЭМ-изображения слоев MnO_x при различном увеличении: *a* и *b* — порошок слой; *c* и *d* — пленочный слой. Цифрами обозначены: 1 — трубчатые структуры на поверхности слоя; 2 — поры в слое оксида марганца.

Элементный состав образцов до и после экспозиции в парах H_2S по данным РФЭС.

Образец	Концентрация, at.%			
	[Mn]	[O]	[C]	[S]
Порошковый MnO_x	30.2	44.4	25.4	—
Порошковый MnO_x после H_2S	28.8	52.9	14.6	3.8
Пленочный MnO_x	26.5	44.8	28.7	—
Пленочный MnO_x после H_2S	24.5	27.7	31.8	16.0

в 4 раза выше по сравнению с порошковым. Оценка исходного химического состояния в образцах по результатам количественного анализа может указывать на более окисленное состояние марганца в слое пленочного образца. Отношение концентраций кислорода к марганцу для данного образца составляет ~ 1.7 , тогда как для порошкового образца ~ 1.5 . Однако наличие на поверхности образцов углеродных загрязнений несколько снижает корректность количественной оценки.

Определения механизмов взаимодействия паров сероводорода с оксидом марганца проводилось путем сравнения спектров остовных уровней $Mn2p$ и $S2p$

до и после экспозиции в парах H_2S . Спектры $Mn2p$ до экспозиции в парах сероводорода для обоих типов оксида марганца (рис. 3, кривые 1 и 3) имеют схожий вид. Однако в спектре порошкового слоя оксида марганца (рис. 3, кривая 1) наблюдается заметное смещение максимума линии $Mn2p_{3/2}$ в сторону низких энергий связи, по сравнению со спектром пленочного образца (рис. 3, кривая 1), что может указывать на более окисленное состояние марганца в последнем. Это согласуется с результатами количественного анализа. Согласно литературным данным [9], положение максимумов линии $Mn2p_{3/2}$ для исходных компози-

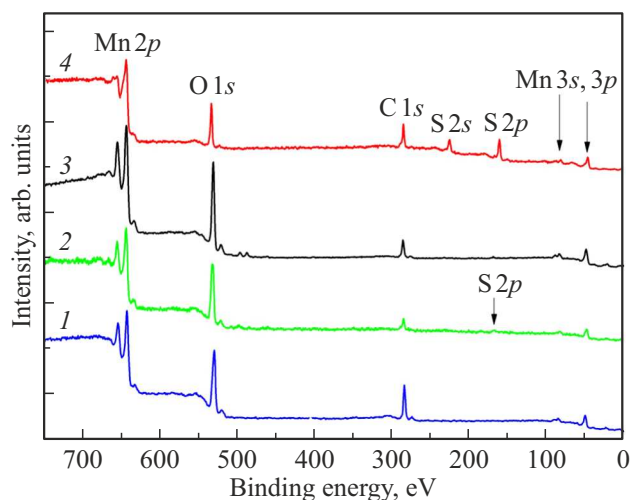


Рис. 2. Обзорные РФЭС-спектры образцов оксида марганца до и после экспозиции в H_2S : MnO_x (порошковый) — кривые 1 и 2 соответственно; MnO_x (пленочный) — кривые 3 и 4 соответственно.

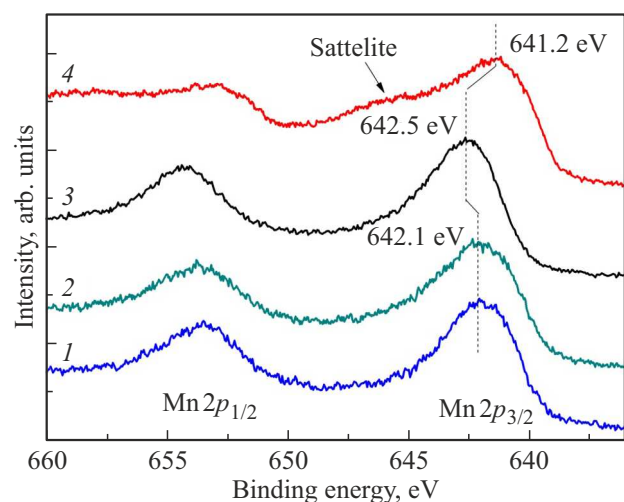


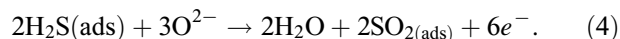
Рис. 3. РФЭС-спектр $Mn2p$ образцов оксида марганца до и после экспозиции в H_2S : слой порошкового оксида марганца — кривые 1 и 2 соответственно; пленочный слой оксида марганца — кривые 3 и 4 соответственно.

тов соответствует энергетическому диапазону оксидов $Mn(IV)$ и $Mn(III)$.

Анализ РФЭС-спектров $Mn2p$ после выдержки в H_2S свидетельствует о различной природе взаимодействия сероводорода с оксидом марганца в образцах. В случае слоя порошкового оксида марганца существенных изменений в виде спектра не наблюдается (рис. 3, кривые 1 и 2), что может свидетельствовать о физической сорбции молекул H_2S на поверхности кристаллитов MnO_x без образования химических связей с марганцем. В случае оксида марганца, полученного методом термического разложения, наблюдается сдвиг линии в низкие энергии связи $Mn2p_{3/2}$ с 642.5 до 641.2 eV (рис. 3,

кривая 4), что указывает на частичное восстановление марганца. В данном спектре со стороны высоких энергий связи присутствует интенсивное „плечо“, которое, наиболее вероятно, является спутником, наблюдаемым в спектрах соединений двухвалентного марганца [9,10]. Все это указывает на изменение химического состояния марганца после взаимодействия с парами сероводорода с возможным формированием сульфидов марганца (MnS).

Анализ РФЭС-спектров $S2p$ (рис. 4) образцов после экспозиции в H_2S позволяет выделить два основных химических состояния серы в исследуемых образцах: S^{4+} и S^{2-} [9,11]. При этом в случае порошкового слоя оксида марганца (рис. 4, кривая 1) в спектре $S2p$ доминирует состояние серы S^{4+} . Это может указывать на образование SO_2 . При этом, как показал анализ спектра $Mn2p$, изменения химического состояния марганца в данном образце не наблюдается. Следовательно, на поверхности порошкового оксида могут протекать окислительно-восстановительные реакции сероводорода с ионами кислорода, сорбируемого на поверхности при температуре ниже $100^\circ C$ в состоянии O^{2-} [12]:



Низкоэнергетический компонент серы (S^{2-}) в спектре данного образца (рис. 4, кривая 1), вероятно, отвечает физически адсорбированному H_2S .

В спектре $S2p$ образца, полученного методом термического разложения, содержатся атомы серы преимущественно в состоянии S^{2-} (рис. 4, кривая 2). Такое состояние серы соответствует соединениям H_2S или MnS . Сопоставляя данные РФЭС, можно предположить, что в данном случае в процессе взаимодействия сероводорода с поверхностью слоя оксида марганца протекает химическая реакция, в результате которой происходит восстановление оксида марганца до сульфида (II). Следовательно, сорбция сероводорода имеет химический

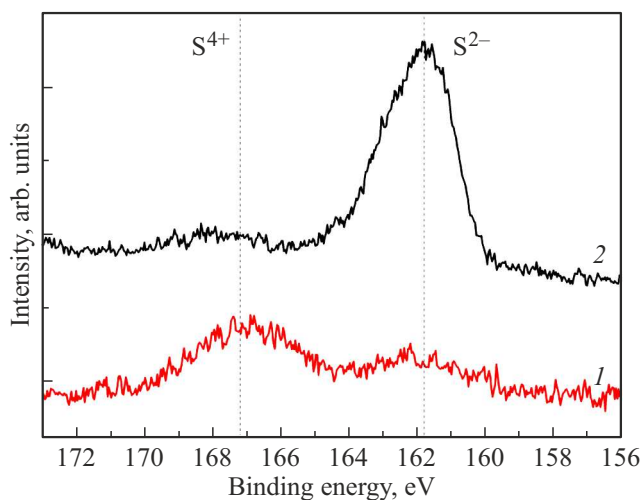


Рис. 4. РФЭС-спектр $S2p$ образцов оксида марганца после экспозиции в H_2S : кривая 1 — порошковый слой, 2 — пленочный слой.

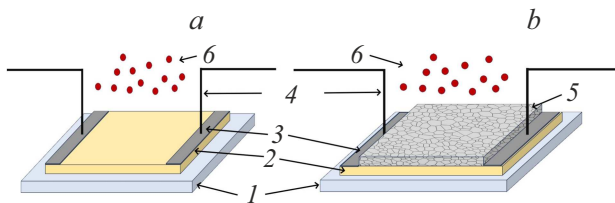
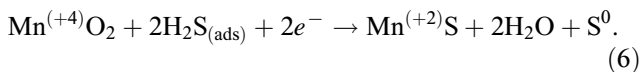
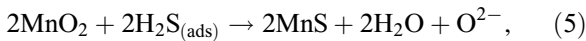


Рис. 5. Схема проведения эксперимента по оценке отклика тестовые структуры резистивных газовых датчиков: *a*) без сорбирующего слоя; *b*) со слоем MnO_x. 1 — ситалловая подложка; 2 — слой нестехиометрического оксида олова; 3 — металлические контакты; 4 — зонды измерительной установки; 5 — сорбирующий слой MnO_x; 6 — молекулы газа-аналита (H₂S).

характер, и на поверхности могут протекать следующие реакции [13]:



Для оценки применимости слоев оксида марганца, синтезированных различными методами, были подготовлены тестовые структуры резистивных газовых датчиков на основе нестехиометрического оксида олова, покрытых слоем оксида марганца. Данные тестовые структуры экспонировались в атмосфере, насыщенной парами сероводорода с концентрацией 830 ppm H₂S при комнатной температуре. Схема эксперимента представлена на рис. 5.

Сравнение отклика резистивного газочувствительного элемента до и после нанесения сорбирующего слоя MnO_x, проводилось следующим образом. Тестовая структура помещалась в газовую камеру и проводилась серия измерений сопротивления структуры до напуска

газа-аналита и при экспозиции в парах H₂S. Концентрация газа-аналита в газовой камере, на момент измерений, составляла 830 ppm. После напуска газа в камеру в течении 20 min проводились измерения сопротивления тестовых структур с частотой 1 измерение в минуту. Результаты измерений представлены на графиках рис. 6.

Различный вид графиков изменения нормированного сопротивления от времени и газонапуска указывают на различие в скоростях отклика и величине отклика для тестовых структур. Это может быть связано с различными структурными особенностями пленки нестехиометрического оксида олова (концентрация кислорода, неоднородности толщины пленки по поверхности и т.д.). В то же время нанесение сорбирующего слоя не меняет вид зависимости изменения нормированного сопротивления от времени, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между чувствительным и сорбирующим слоями. Сенсорный отклик для структуры с порошковым слоем оксида марганца не изменился в сравнении с исходным слоем оксида олова. Учитывая латеральные размеры тестовой структуры 10 × 10 mm, можно предположить, что слой оксида марганца сорбирует незначительную концентрацию сероводорода.

В случае тестовой сенсорной структуры с сорбирующим слоем оксида марганца, полученного методом термического разложения, сенсорный отклик ниже, чем пленки нестехиометрического оксида олова в аналогичных условиях. Учитывая геометрические размеры и особенности рельефа поверхности слоя оксида марганца, полученного методом термического разложения, результаты газовой чувствительности косвенно свидетельствуют о более эффективной сорбции молекул сероводорода.

4. Заключение

Проведенные исследования слоев оксида марганца показали, что в случае получения из растворов MnSO₄

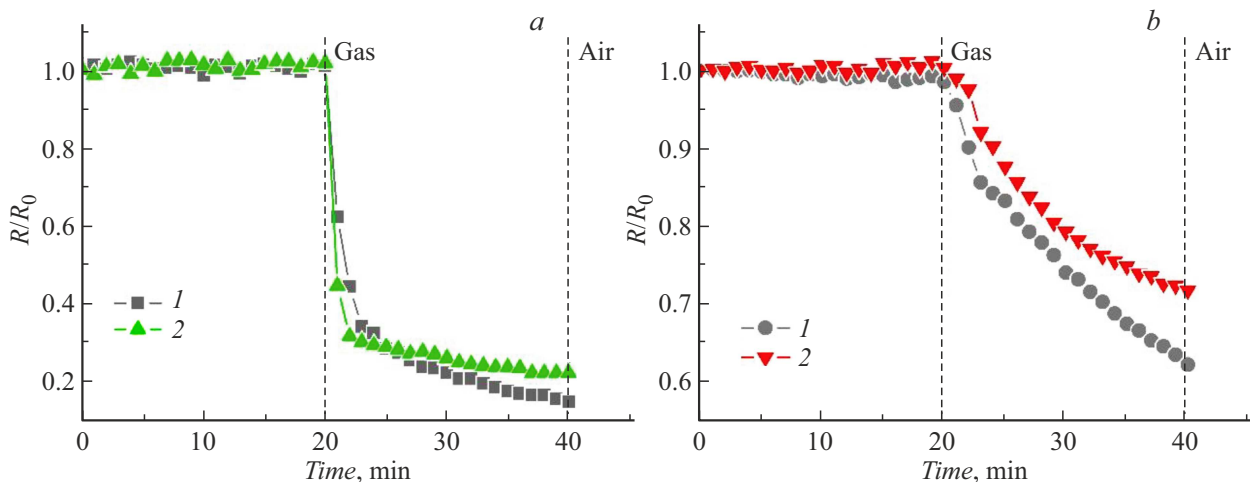


Рис. 6. Изменение нормированного сопротивления (R/R_0) тестового газочувствительного элемента к 830 ppm H₂S с *a*) порошковым и *b*) пленочным слоем оксида марганца: кривая 1 — SnO_x, 2 — SnO_x/MnO_x.

и KMnO_4 оксид марганца имеет зеренную структуру с развитой поверхностью и в результате взаимодействия с парами сероводорода практически не изменяет своего химического состояния, при этом часть атомов серы переходит в состояние S^{4+} . Данные газочувствительных экспериментов не показали изменений в отклике тестовой структуры, после нанесения слоя порошкового оксида марганца.

Слой оксида марганца, полученного нанесением из суспензии, катализирует реакцию окисления сероводорода до SO_2 через адсорбированный кислород. При значительной концентрации газа все кислород-адсорбированные центры задействованы в окислении сероводорода, и после насыщения происходит дельнейшее пропускание и частичная адсорбция H_2S . Это подтверждается наличием небольшого пика в спектре $\text{S}2p$ образца порошкового слоя MnO_x состояния S^{2-} .

В случае пленочного образца сероводород активно хемосорбируется атомами металла, в результате чего пленка слабее пропускает исследуемый газ.

Слой оксида марганца, полученный методом термического разложения нитрата марганца, имеет менее выраженный рельеф поверхности и меньшую толщину слоя. При этом при взаимодействии с молекулами сероводорода, по данным РФЭС, происходит химические взаимодействие MnO_x и H_2S с образованием MnS . Газочувствительные измерения также показали снижение отклика тестовой структуры после нанесения слоя оксида марганца.

Таким образом, слой оксида марганца, полученный методом термического разложения, является перспективным материалом для создания газовых резистивных микросенсоров с интегрированными слоями газочувствительных и сорбирующих слоев.

Благодарности

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 121021600004-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Pijolat, B. Riviere, M. Kamionka, J.P. Viricelle, P. Breuil. *J. Mater. Sci.* **38**, 21, 4333 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1026387100072>

- [2] C. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, M.-G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy. *Sensors. Actuators B* **161**, 1, 914 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.062>
- [3] L. Bigiani, D. Zappa, C. Maccato, E. Comini, D. Barreca, A. Gasparotto. *Appl. Surf. Sci.* **512**, 145667 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145667>
- [4] L. Bigiani, D. Zappa, Ch. Maccato, A. Gasparotto, C. Sada, E. Comini, D. Barreca. *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1901239 (2019).
<https://doi.org/10.1002/admi.201901239>
- [5] C. Zhang, J. Zheng, S. Su, Y. Jin, Z. Chen, Y. Wang, J. Xu. *J. Hazard. Mater.* **471**, 134402 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134402>
- [6] X. Zheng, G. Zhang, Z. Yao, Y. Zheng, L. Shen, F. Liu, Y. Cao, S. Liang, Y. Xiao, L. Jiang. *J. Hazard Mater* **411**, 125180 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125180>
- [7] A.A. Edathil, P. Kannan, F. Banat. *Environmental Pollution* **266**, Part 3, 115218 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115218>
- [8] L.-J. Wang, H.-L. Fan, J. Shangguan, E. Croiset, Z. Chen, H. Wang, J. Mi. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 23, 21167 (2014).
<https://doi.org/10.1021/am506077j>
- [9] Table of elements. Manganese. Manganese X-ray photoelectron spectra, manganese electron configuration, and other elemental information. Internet database. Thermo Fisher Scientific. <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/manganese.html>
- [10] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.-C. Smart. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7, 2717 (2011)
- [11] Y.-C. Lin, Y.-Y. Chen, B.-Y. Yu, W.-C. Lin, C.-H. Kuo, J.-J. Shyue. *Analyst* **134**, 5, 945 (2009).
<https://doi.org/10.1039/b814729a>
- [12] P.S. Kolhe, S.G. Kulkarni, N. Maiti, K.M. Sonawane. *Appl. Phys. A* **125**, 5, 372 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2663-0>
- [13] A. Ahmed, S. Elkatatny, S.A. Onaizi. *ACS Omega* **8**, 49, 46738 (2023).
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05740>

Редактор Е.В. Толстякова