

03,08

## Многослойные селективные сенсорные структуры на основе нестехиометрических оксидов марганца и олова

© В.В. Болотов, Е.В. Князев<sup>✉</sup>, 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

<sup>✉</sup> 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

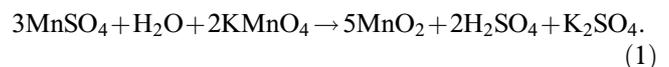
Проблема определения концентраций элементов загрязнителей и вредных примесей в атмосфере и готовой продукции является актуальной для экологии, контроля технологических процессов и охраны труда. Существует необходимость создания устройств, способных регистрировать малые концентрации загрязняющих соединений, 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.

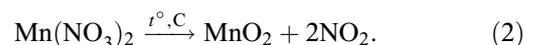
### 2. Эксперимент

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  $Mn(NO_3)_2$  в этиловом спирте с концентрацией 0.14 М, с последующей сушкой при комнатной температуре. Затем подложки медленно нагревались до температуры 350 °С, и выдерживались

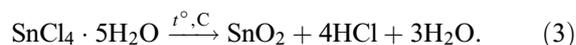
при данной температуре в течение 5 min. При этом на подложке формировалась островковая структура кристаллитов оксида марганца. Процедура повторялась до получения сплошного слоя  $MnO_x$  в виде тонкой пленки.

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  $\sim 3$  nm, мощность источника 240 W. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло  $\sim 0.2$  eV, обзорных спектров  $\sim 1.2$  eV. Глубина анализа данным методом составляла  $\sim 5$  nm. Калибровка спектров проводилась по положению фотоэлектронной линии C1s (энергия связи  $285 \pm 0.1$  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  $10 \times 10$  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

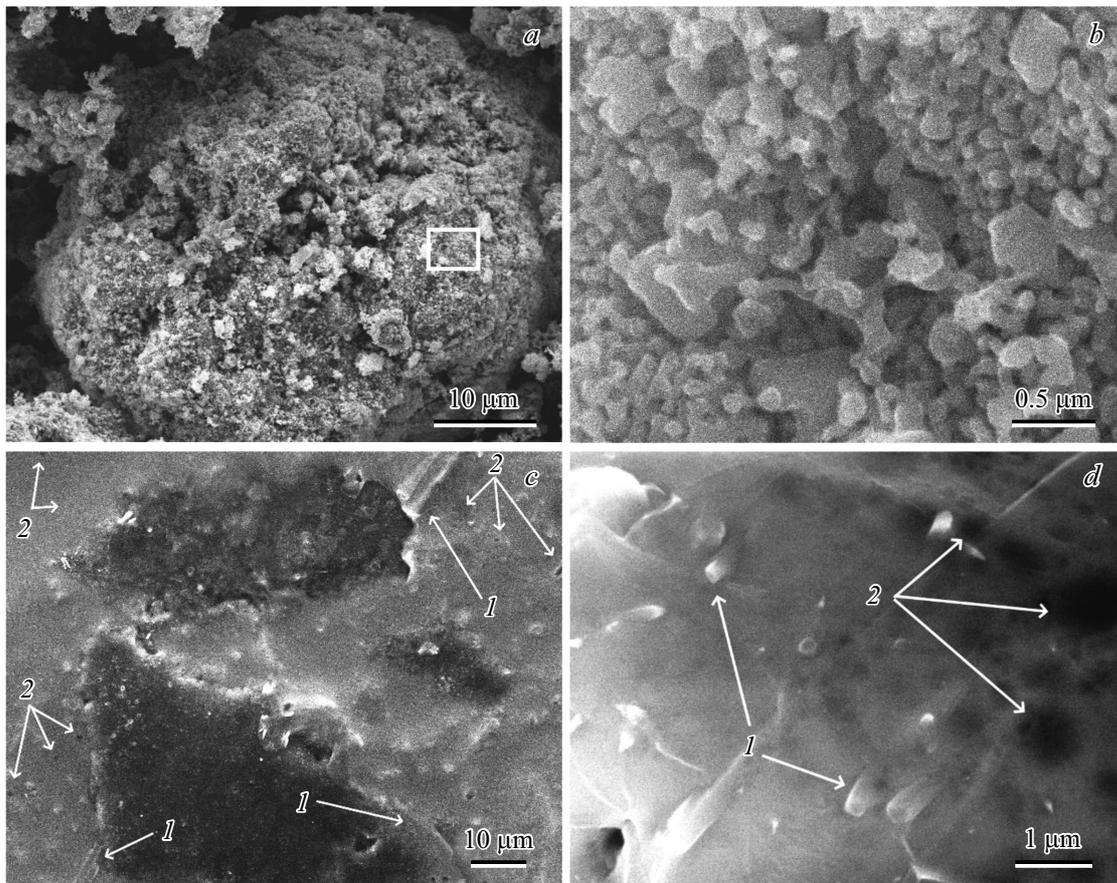
На рис. 1 представлены РЭМ-изображения слоев  $MnO_x$ , полученных в различных режимах. Образцы, полученные путем нанесения из суспензии порошкового  $MnO_x$ , имеют ярко выраженную зеренную структуру, с размером зерен  $\sim 50$ – $100$  nm (рис. 1, *a* и *b*). При этом зерна имеют развитую поверхность, 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  $1$   $\mu$ m. Также к особенностям пленочного слоя оксида марганца можно отнести наличие пористой структуры с диаметром пор от  $50$  nm до  $1$   $\mu$ m.

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  $\sim 165$  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  $\sim 230$  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.

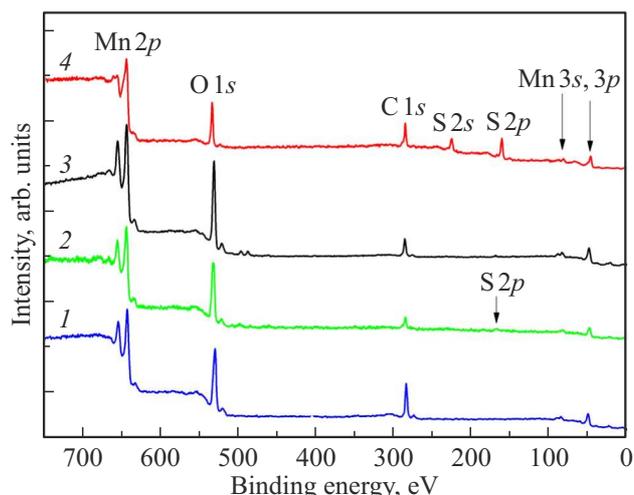
Элементный состав образцов до и после экспозиции в парах  $H_2S$  по данным РФЭС.

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

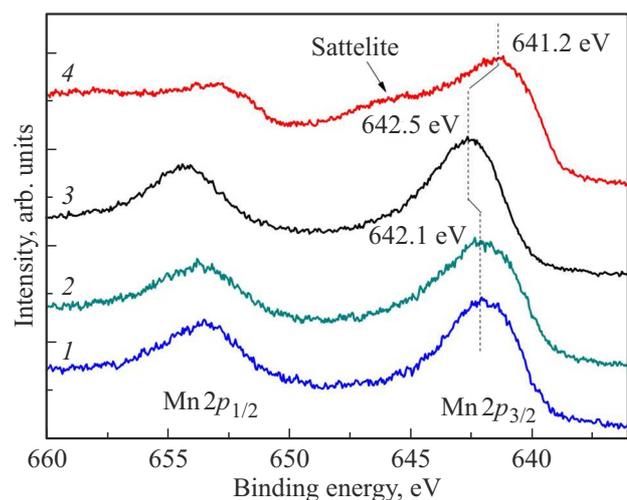
в 4 раза выше по сравнению с порошковым. Оценка исходного химического состояния в образцах по результатам количественного анализа может указывать на более окисленное состояние марганца в слое пленочного образца. Отношение концентраций кислорода к марганцу для данного образца составляет  $\sim 1.7$ , тогда как для порошкового образца  $\sim 1.5$ . 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.



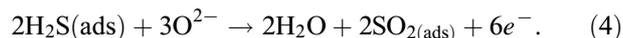
**Рис. 3.** РФЭС-спектр  $Mn2p$  образцов оксида марганца до и после экспозиции в  $H_2S$ : слой порошкового оксида марганца — кривые 1 и 2 соответственно; пленочный слой оксида марганца — кривые 3 и 4 соответственно.

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,

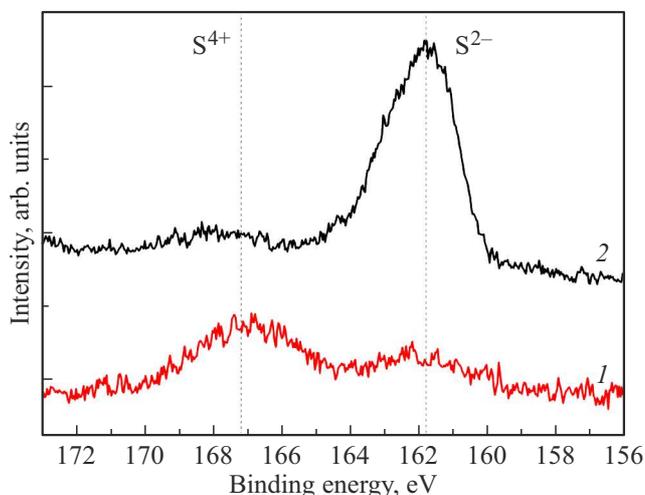
кривая 4), что указывает на частичное восстановление марганца. В данном спектре со стороны высоких энергий связи присутствует интенсивное „плечо“, которое, наиболее вероятно, является спутником, наблюдаемым в спектрах соединений двухвалентного марганца [9,10]. Все это указывает на изменение химического 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]:

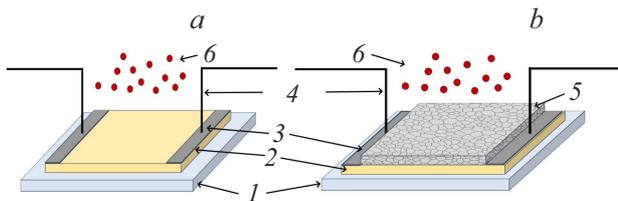


Низкоэнергетический компонент серы ( $S^{2-}$ ) в спектре данного образца (рис. 4, кривая 1), вероятно, отвечает физически адсорбированному  $H_2S$ .

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

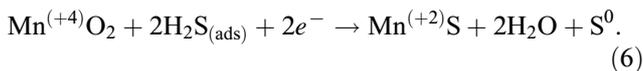


**Рис. 4.** РФЭС-спектр  $S2p$  образцов оксида марганца после экспозиции в  $H_2S$ : кривая 1 — порошковый слой, 2 — пленочный слой.



**Рис. 5.** Схема проведения эксперимента по оценке отклика тестовые структуры резистивных газовых датчиков: а) без сорбирующего слоя; б) со слоем MnO<sub>x</sub>. 1 — ситалловая подложка; 2 — слой нестехиометрического оксида олова; 3 — металлические контакты; 4 — зонды измерительной установки; 5 — сорбирующий слой MnO<sub>x</sub>; 6 — молекулы газа-аналита (H<sub>2</sub>S).

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 H<sub>2</sub>S при комнатной температуре. Схема эксперимента представлена на рис. 5.

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

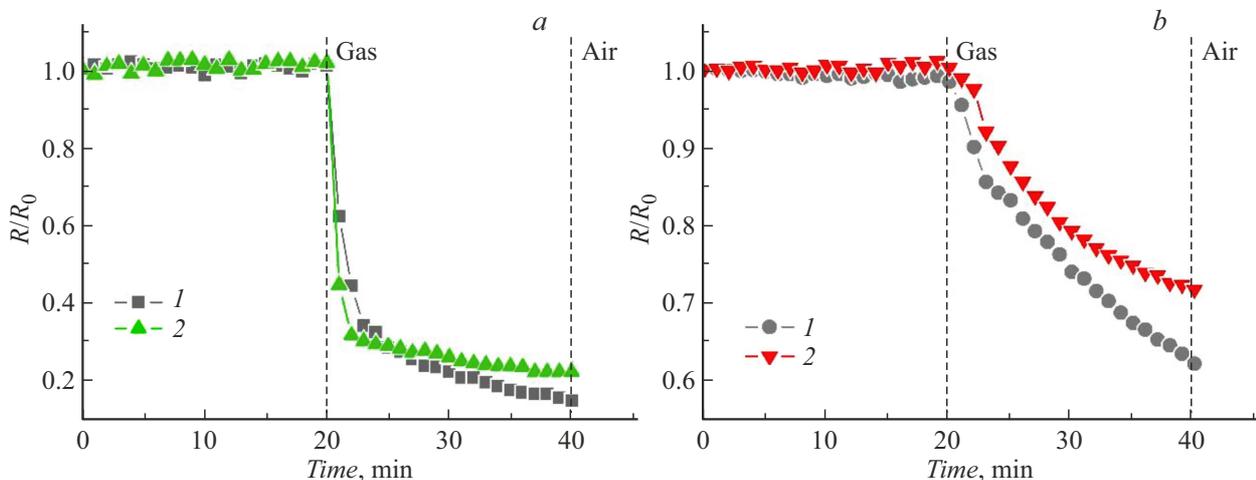
газа-аналита и при экспозиции в парах H<sub>2</sub>S. Концентрация газа-аналита в газовой камере, на момент измерений, составляла 830 ppm. После напуска газа в камеру в течении 20 min проводились измерения сопротивления тестовых структур с частотой 1 измерение в минуту. Результаты измерений представлены 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 MnSO<sub>4</sub>



**Рис. 6.** Изменение нормированного сопротивления ( $R/R_0$ ) тестового газочувствительного элемента к 830 ppm H<sub>2</sub>S с а) порошковым и б) пленочным слоем оксида марганца: кривая 1 — SnO<sub>x</sub>, 2 — SnO<sub>x</sub>/MnO<sub>x</sub>.

и  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{S}^{4+}$ . 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  $\text{SO}_2$  через адсорбированный кислород. При значительной концентрации газа все кислород-адсорбированные центры задействованы в окислении сероводорода, и после насыщения происходит дальнейшее пропускание и частичная адсорбция  $\text{H}_2\text{S}$ . Это подтверждается наличием небольшого пика в спектре  $\text{S}2p$  образца порошкового слоя  $\text{MnO}_x$  состояния  $\text{S}^{2-}$ .

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 химическое взаимодействие  $\text{MnO}_x$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием  $\text{MnS}$ . 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