

## Применение оксида марганца для повышения селективности газочувствительных пленок SnO<sub>x</sub>

© В.В. Болотов, Е.В. Князев, К.Е. Ивлев<sup>†</sup>, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, С.Н. Несов, Е.А. Росликова

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,  
644024 Омск, Россия

<sup>†</sup> E-mail: 85konst85@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 мая 2024 г.

В окончательной редакции 5 августа 2024 г.

Принята к публикации 14 ноября 2024 г.

Для повышения селективности газочувствительных пленок SnO<sub>x</sub> были получены композитные структуры SnO<sub>x</sub>/MnO<sub>y</sub>, в которых оксид марганца играет роль фильтра, сорбирующего NO<sub>2</sub>. Микроструктура и химический состав пленок были охарактеризованы с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Структуры были протестированы на обнаружение 5 ppm NO<sub>2</sub> при комнатной температуре. Установлено, что сенсорный отклик пленок SnO<sub>x</sub> в присутствии NO<sub>2</sub> после нанесения фильтрующего слоя MnO<sub>y</sub> уменьшается в 16 раз.

**Ключевые слова:** фильтрующий слой, микросенсоры, оксид марганца, диоксид олова.

DOI: 10.61011/FTP.2024.09.59305.6438A

В микро- и наносенсорике большой интерес представляет задача получения связанных многоуровневых структур на пористых средах со слоями различной морфологии, полученных в едином технологическом процессе, и их последующей функционализации. В частности, возможно создание вертикально интегрированной сенсорной структуры, включающей транспортные слои для газа-аналита, фильтрующие слои, сорбирующие и чувствительные слои.

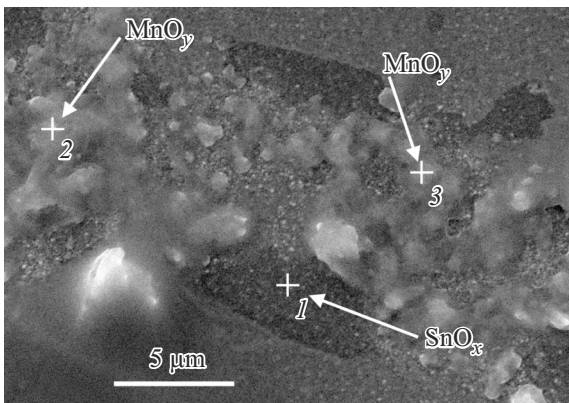
Учитывая низкую стоимость и миниатюризацию микросенсоров по сравнению с анализаторами газов и возможность использования сенсорных сетей для умножения информации, химические микросенсоры могут представлять собой более дешевую альтернативу для обнаружения газов. Микросенсоры основаны на физико-химических принципах и обычно их чувствительности достаточно для большинства приложений, но их низкая селективность является основным ограничением для избирательного обнаружения одного компонента. Использование пленок нестехиометрического диоксида олова в качестве чувствительного элемента ограничивается их селективностью и стабильностью, как следствие морфологических изменений чувствительного материала (рост зерен) или химических необратимых реакций с рядом газов. Улучшить селективность пленок SnO<sub>x</sub> можно с помощью активных фильтров. Пленки SnO<sub>x</sub> легко наносятся на пористые кремниевые подложки различными методами, что дает возможность создания вертикально интегрированной сенсорной структуры. В ряде работ [1,2] показано, что в качестве фильтров для пленок SnO<sub>x</sub> и WO<sub>3</sub> можно использовать слои MnO<sub>2</sub>, в частности на озон. Наноматериалы на основе оксида марганца в различных полиморфных модификациях и степенями окисления используются в качестве чувствительных элементов для обнаружения в основном

восстановительных газов, таких как H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, CO. Как правило, размеры наночастиц оксида марганца для чувствительных элементов составляют 20–200 нм [3–8]. Для MnO<sub>2</sub>, используемых в качестве активных фильтров, размеры частиц были порядка единиц микрометров [2].

Для интеграции и создания мультисенсорных устройств важнейшим является разработка пленочных технологий нанесения функциональных слоев. В данной работе показана возможность получения фильтров на основе MnO<sub>y</sub> в качестве сорбента диоксида азота, нанесенных на пленки SnO<sub>x</sub>.

Слои MnO<sub>y</sub> были получены путем термического разложения нитрата марганца в этиловом спирте и осаждались на предварительно полученные пленки SnO<sub>x</sub> на ситалловых и кремниевых подложках. SnO<sub>x</sub> получен методом химического осаждения из газовой фазы [9]. На подложки сначала наносился слой раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в этиловом спирте концентрации 0.14 М. Далее образцы сушились при комнатной температуре. Затем подложки медленно нагревались до температуры 350°C, выдерживались при данной температуре в течение 5 мин. Далее образцы охлаждались до комнатной температуры, и снова проводилось послойное нанесение раствора нитрата марганца в том же режиме до формирования достаточно заметного и прочного слоя MnO<sub>y</sub>.

Исследования морфологии и элементного состава структур SnO<sub>x</sub>/MnO<sub>y</sub> проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДА) на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca-XAct. На РЭМ-изображениях образцов SnO<sub>x</sub>/MnO<sub>y</sub>, полученных в режиме регистрации вторичных электронов, виден слой SnO<sub>x</sub>, имеющий зернистую структуру с размером зерна ~ 100 нм, который частично



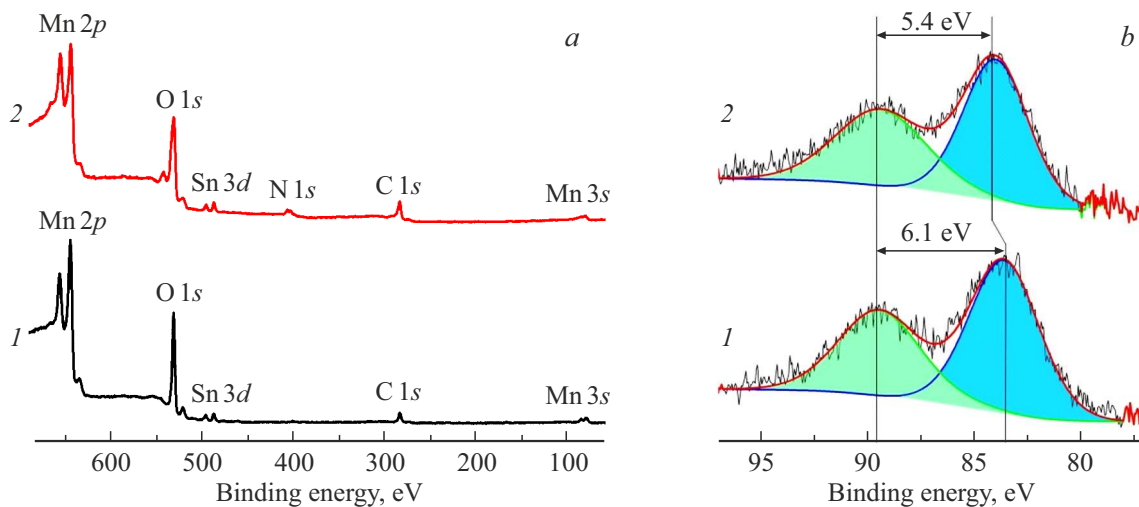
**Рис. 1.** РЭМ-изображение слоя  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ . Крестиками отмечены точки, в которых анализировался элементный состав методом ЭДА.

покрыт слоем оксида марганца. Размер зерен слоя оксида марганца варьируется 0.5–2 мкм. По данным ЭДА, в областях, где наблюдается зернистая структура (рис. 1, точка 1), концентрация марганца составляет 0.2 ат%, в то время как в верхнем слое (рис. 1, точки 2 и 3) эта величина составляет 3.4 и 1.9 ат% соответственно. Концентрация олова в указанных точках равняется 5.5, 4.0 и 4.9 ат% соответственно. Более светлый контраст в точках 2 и 3 по сравнению с точкой 1 объясняется большим удельным сопротивлением оксида марганца по сравнению с удельным сопротивлением оксида олова.

Проведены исследования химического состава поверхности слоев  $\text{MnO}_y$ , нанесенных на пленки  $\text{SnO}_x$ , выращенные на Si методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 2 представлен обзорный РФЭС спектр образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$  до и после экспозиции в парах  $\text{NO}_2$ . В спектре исходного

образца присутствуют фотоэлектронные линии марганца ( $\text{Mn } 2p$ ,  $\text{Mn } 3s$ ), кислорода ( $\text{O } 1s$ ), олова ( $\text{Sn } 3d$ ) и углерода ( $\text{C } 1s$ ). Наличие углерода связано с адсорбцией загрязнений при хранении образца на воздухе. Выдержка в атмосфере, насыщенной диоксидом азота, несколько изменяет вид обзорного спектра. В спектре фиксируется линия азота ( $\text{N } 1s$ ), что свидетельствует о сорбции  $\text{NO}_2$  на поверхности образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ . Также на обзорном РФЭС спектре видно изменение формы пика марганца ( $\text{Mn } 2p$ ). Форма пика  $\text{Mn } 2p$  на спектре до экспозиции в  $\text{NO}_2$  имеет 2 максимума, которые соответствуют линиям  $\text{Mn } 2p_{1/2}$  и  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  [10]. При этом линия  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  имеет большую интенсивность, чем  $\text{Mn } 2p_{1/2}$ . Такой вид спектра характерен для слабо окисленного марганца. Выдержка в атмосфере насыщенной  $\text{NO}_2$  приводит к выравниванию интенсивностей компонент  $\text{Mn } 2p_{1/2}$  и  $\text{Mn } 2p_{3/2}$ , что является признаком окисления марганца. Анализ основного  $\text{Mn } 3s$  спектра также подтверждает это предположение. РФЭС  $\text{Mn } 3s$  спектра исходного образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$  имеет 2 компонента на энергии связи 89.6 эВ и 83.5 эВ. Энергетическое расстояние между максимумами РФЭС  $\text{Mn } 3s$  спектра исходного образца составляет 6.1 эВ, что соответствует состоянию  $\text{MnO}$ . Выдержка в атмосфере  $\text{NO}_2$  приводит к сдвигу максимума низкоэнергетичного компонента до значения 84.2 эВ и снижению энергетического расстояния между максимумами до 5.4 эВ, что отвечает более высоким степеням окисления  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}_2$  [11].

В таблице представлены результаты количественного элементного анализа, проведенного по обзорным РФЭС спектрам образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$  с применением коэффициентов элементной чувствительности. Результаты анализа показывают увеличение концентрации азота до 7.6 ат% на поверхности образца после экспозиции в парах  $\text{NO}_2$ , что также свидетельствует о сорбции молекул диоксида азота оксидом марганца.

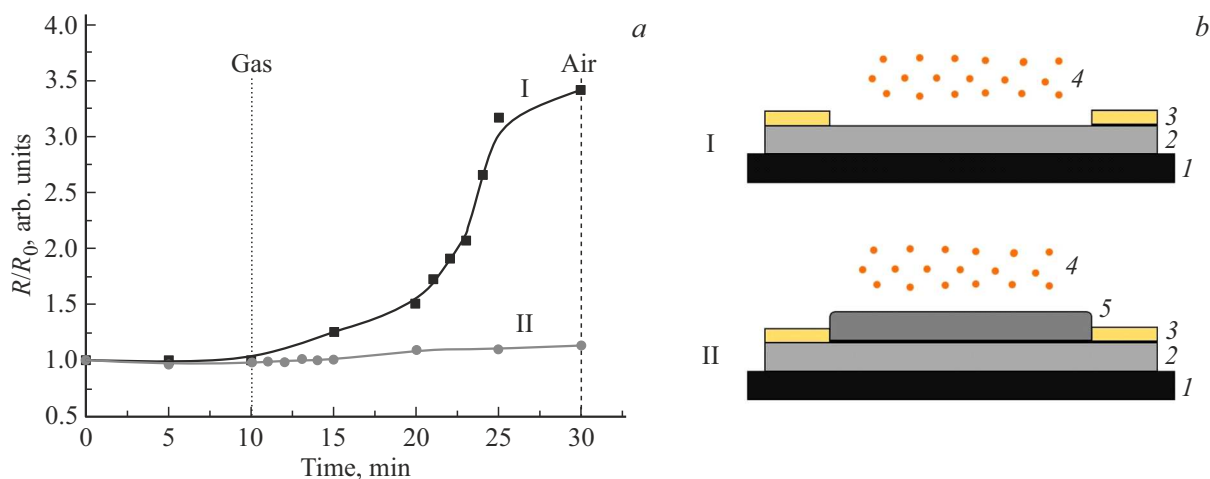


**Рис. 2.** РФЭС-спектры образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ : *a* — обзорный спектр; *b* —  $\text{Mn } 3s$ ; 1 — спектр исходного образца, 2 — спектр образца после экспозиции в  $\text{NO}_2$ .

Химический состав образца  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$  до и после экспозиции в парах  $\text{NO}_2^*$ 

Образец	[Mn]	[C]	[N]	[Sn]	[O]
$\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$	22	24.5	—	0.5	53
$\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ после $\text{NO}_2$	20	21.3	7.6	0.9	50.2

Примечание. \* Все результаты в атомных процентах.



**Рис. 3.** Изменение отношения сопротивления газочувствительного элемента к исходному сопротивлению при экспозиции в 5 ppm  $\text{NO}_2$  (a) и схемы тестовых структур (b): I —  $\text{SnO}_x$ , II —  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ ; 1 — подложка, 2 — слой  $\text{SnO}_x$ , 3 — металлические контакты, 4 — молекулы  $\text{NO}_2$ , 5 — слой  $\text{MnO}_y$ .

Исследования газовой чувствительности на 5 ppm  $\text{NO}_2$  проводились при комнатной температуре. В качестве газочувствительного элемента использовалась пленка  $\text{SnO}_x$  на ситалловой подложке.

Сравнивался отклик резистивного газочувствительного элемента до и после нанесения сорбирующего слоя  $\text{MnO}_y$ . Сопротивление резистивного газочувствительного элемента оценивалось из линейных вольт-амперных характеристик, которые измерялись с помощью LCR meter Agilent E4980A. Отклик  $S$  — сенсорного элемента рассчитывался как  $S = [(R_g - R_0)/R_0] \cdot 100\%$ , где  $R_g$  — сопротивление элемента после экспозиции в газе,  $R_0$  — начальное сопротивление элемента до экспозиции в газе.

Результаты тестирования газовой чувствительности представлены на рис. 3, a. Сенсорный отклик при экспозиции в 5 ppm  $\text{NO}_2$  для пленок  $\text{SnO}_x$  до нанесения пленочного сорбента составил 240%, после нанесения — 15%. Сравнивая результаты электрофизических измерений с данными РФЭС, можно сказать, что сорбция молекул  $\text{NO}_2$  сопровождается окислением  $\text{MnO}$  до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ .

Данные РЭМ указывают, что поверхность чувствительного элемента ( $\text{SnO}_x$ ) частично покрыта слоем оксида марганца. Согласно литературным данным [1,2], такая конфигурация слоя позволяет эффективно сорбировать молекулы окислительных газов. Полученные результаты электрофизических исследований указывают на поглощение диоксида азота пленкой  $\text{MnO}_y$ . Исследо-

вания поверхности слоя  $\text{MnO}_y$  до и после экспозиции в парах  $\text{NO}_2$  показали изменение химического состояния марганца. Наблюдается сдвиг компонент РФЭС Mn 3s спектра, что свидетельствует об окислении слоя марганца. В то же время количественный элементный анализ указывает на увеличение концентрации азота в поверхностных слоях структуры  $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ . Полученные результаты позволяют заключить, что при взаимодействии паров  $\text{NO}_2$  и слоя  $\text{MnO}_y$  происходит эффективная сорбция молекул диоксида азота, которая сопровождается окислением приповерхностных слоев  $\text{MnO}_y$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра СО РАН (номер государственной регистрации 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**, 4333 (2003). DOI: 10.1023/A:1026387100072

- [2] Ch. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, M.-G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy. *Sensors Actuators B*, **161**, 914 (2012). DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.062
- [3] L. Bigiani, D. Zappa, Ch. Maccato, E. Comini, D. Barreca, A. Gasparotto. *Appl. Surf. Sci.*, **512**, 145667 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145667
- [4] D. Barreca, A. Gasparotto, F. Gri, E. Comini, Ch. Maccato. *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1800792 (2018). DOI: 10.1002/admi.201800792
- [5] L. Bigiani, D. Zappa, Ch. Maccato, A. Gasparotto, C. Sada, E. Comini, D. Barreca. *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1901239 (2019). DOI: 10.1002/admi.201901239
- [6] L. Bigiani, D. Zappa, Ch. Maccato, A. Gasparotto, C. Sada, E. Comini, D. Barreca. *Nanomaterials*, **10**, 511 (2020). DOI: 10.3390/nano10030511
- [7] X.Q. Tian, L. Yang, X.X. Qing, K. Yu, X.F. Wang. *Sensors Actuators B*, **207**, 34 (2015). DOI: 10.1016/j.snb.2014.08.018
- [8] C. Liu, S.T. Navale, Z.B. Yang, M. Galluzzi, V.B. Patil, P.J. Cao, R.S. Mane, F.J. Stadler. *J. Alloys Compd.*, **727**, 362 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.150
- [9] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, V.E. Roslikov, E.A. Kurdyukova, Yu.A. Sten'kin, R.V. Shelyagin, E.V. Knyazev, V.E. Kan, I.V. Ponomareva. *Mater. Sci. Eng. B*, **177**, 1 (2012). DOI: 10.1016/j.mseb.2011.09.006
- [10] V. Mishra, B.D. Mohapatra, T.K. Ghosh, G.R. Rao. *Electrocatalysis*, **14**, 788 (2023). DOI: 10.1007/s12678-023-00836-9
- [11] A.D. Fedorenko, L.N. Mazalov, E.Yu. Fursova, V.I. Ovcharenko, A.V. Kalinkin, S.A. Lavrukhina. *J. Struct. Chem.*, **58** (6), 1166 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617060142

Редактор А.Н. Смирнов

## The employ of manganese oxide to improve the selectivity of gas sensitive SnO<sub>x</sub> films

V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, K.E. Ivlev, I.V. Ponomareva, Yu.A. Sten'kin, S.N. Nesov, E.A. Roslikova

Omsk Scientific Center, Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences,  
644024 Omsk, Russia

**Abstract** To improve the selectivity of gas-sensitive SnO<sub>x</sub> films, SnO<sub>x</sub>/MnO<sub>y</sub> composite structures were obtained in which manganese oxide plays the role of a NO<sub>2</sub> sorbing filter. The microstructure and chemical composition of the films were characterized using scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The structures were tested to detect 5 ppm NO<sub>2</sub> at room temperature. The sensory response of SnO<sub>x</sub> films in the presence of NO<sub>2</sub> decreases by 16 times after coating the MnO<sub>y</sub> filter layer.