

Применение оксида марганца для повышения селективности газочувствительных пленок SnO_x

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

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

[†] 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_x были получены композитные структуры SnO_x/MnO_y, в которых оксид марганца играет роль фильтра, сорбирующего NO₂. Микроструктура и химический состав пленок были охарактеризованы с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Структуры были протестированы на обнаружение 5 ppm NO₂ при комнатной температуре. Установлено, что сенсорный отклик пленок SnO_x в присутствии NO₂ после нанесения фильтрующего слоя MnO_y 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_x можно с помощью активных фильтров. Пленки SnO_x 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_x и WO₃ можно использовать слои MnO₂, 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 H₂, NH₃, C₂H₄, C₂H₅OH, CH₃CN, CO. Как правило, размеры наночастиц оксида марганца для чувствительных элементов составляют 20–200 нм [3–8]. Для MnO₂, 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_y в качестве сорбента диоксида азота, нанесенных на пленки SnO_x.

Слои MnO_y были получены путем термического разложения нитрата марганца в этиловом спирте и осаждались на предварительно полученные пленки SnO_x на ситалловых и кремниевых подложках. SnO_x получен методом химического осаждения из газовой фазы [9]. На подложки сначала наносился слой раствора Mn(NO₃)₂ 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_y.

Исследования морфологии и элементного состава структур SnO_x/MnO_y 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_x/MnO_y, полученных в режиме регистрации вторичных электронов, виден слой SnO_x, имеющий зернистую структуру с размером зерна ~ 100 нм, который частично

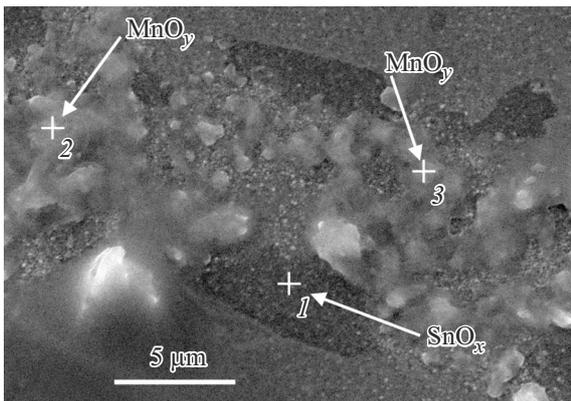


Рис. 1. РЭМ-изображение слоя $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$. Крестиками отмечены точки, в которых анализировался элементный состав методом ЭДА.

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 MnO_y , нанесенных на пленки 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 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 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 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 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 MnO . Выдержка в атмосфере 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 Mn_2O_3 – 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 NO_2 , что также свидетельствует о сорбции молекул диоксида азота оксидом марганца.

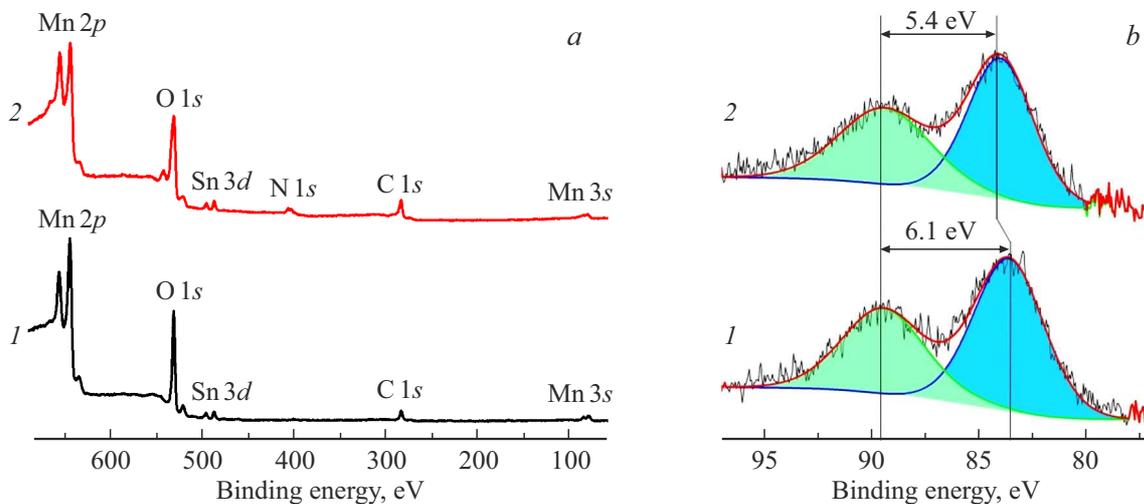


Рис. 2. РФЭС-спектры образца $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$: *a* — обзорный спектр; *b* — $\text{Mn } 3s$; 1 — спектр исходного образца, 2 — спектр образца после экспозиции в NO_2 .

Химический состав образца $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$ до и после экспозиции в парах 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 NO_2	20	21.3	7.6	0.9	50.2

Примечание. * Все результаты в атомных процентах.

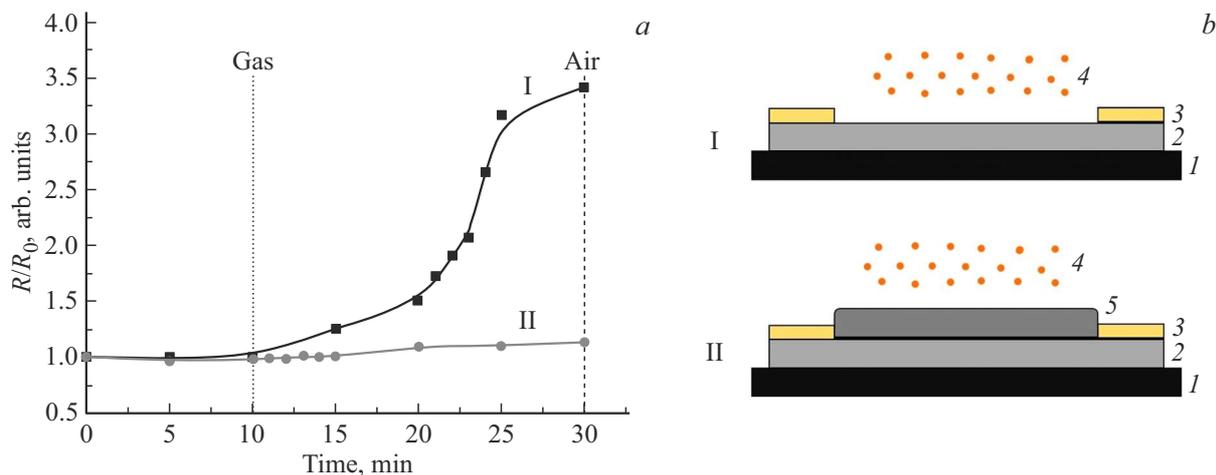


Рис. 3. Изменение отношения сопротивления газочувствительного элемента к исходному сопротивлению при экспозиции в 5 ppm NO_2 (a) и схемы тестовых структур (b): I — SnO_x , II — $\text{SnO}_x/\text{MnO}_y$; 1 — подложка, 2 — слой SnO_x , 3 — металлические контакты, 4 — молекулы NO_2 , 5 — слой MnO_y .

Исследования газовой чувствительности на 5 ppm NO_2 проводились при комнатной температуре. В качестве газочувствительного элемента использовалась пленка SnO_x на ситалловой подложке.

Сравнивался отклик резистивного газочувствительного элемента до и после нанесения сорбирующего слоя 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 NO_2 для пленок SnO_x до нанесения пленочного сорбента составил 240%, после нанесения — 15%. Сравнивая результаты электрофизических измерений с данными РФЭС, можно сказать, что сорбция молекул NO_2 сопровождается окислением MnO до Mn_2O_3 и MnO_2 .

Данные РЭМ указывают, что поверхность чувствительного элемента (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 MnO_y . Исследо-

вания поверхности слоя MnO_y до и после экспозиции в парах 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 NO_2 и слоя MnO_y происходит эффективная сорбция молекул диоксида азота, которая сопровождается окислением приповерхностных слоев 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_x 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_x films, SnO_x/MnO_y composite structures were obtained in which manganese oxide plays the role of a NO₂ 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 NO₂ at room temperature. The sensory response of SnO_x films in the presence of NO₂ decreases by 16 times after coating the MnO_y filter layer.