

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ГАЗОВУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЛОЕВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА МАРГАНЦА IV

Получены слои на основе нестехиометрических окислов марганца и изучены их газочувствительные свойства. Определена область температур изохронного отжига, при которой полученные слои проявляют повышенную чувствительность к сероводороду, диоксиду азота, аммиаку и токсичным органическим газам — ацетонитрилу и фенолу. Установлено усиление селективности к органическим газам при термическом воздействии.

Ключевые слова: оксид марганца, изохронный отжиг, газовый отклик.

Введение. Миниатюризация компонентов микроэлектроники, в том числе химических газовых сенсоров, является актуальной задачей. Для детектирования различных газов часто используются полупроводниковые оксидные материалы, имеющие нестехиометрический состав по кислороду и большое количество кислородных вакансий в кристаллической решетке. К таким материалам относятся MnO_{2-x} , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 [1]. Широкое применение находит достаточно хорошо изученный нанокристаллический полупроводниковый диоксид олова n -типа. По отношению к поверхности SnO_2 каждый газ характеризуется определенной энергией связи, поэтому здесь различные газы обладают индивидуальными значениями температур максимальной адсорбции [2–5]. Использование сложных оксидов металлов позволяет направленно изменять количество дефектов, преимущественно кислородных вакансий в кристаллической структуре, управляя, таким образом, газочувствительными характеристиками слоев.

Материалы на основе диоксида марганца (MnO_{2-x}) обладают целым рядом полезных свойств, которые открывают новые возможности для разработки современных газовых датчиков на аммиак, сероводород, диоксид азота, органические газы [6–9]. В последнее время активно исследовались датчики в виде пленок на основе α - MnO_{2-x} для определения аммиака, этанола и водорода [7, 10, 11], β - MnO_{2-x} используется для обнаружения H_2 , этанола, CO [12], ацетальдегида [8], а порошки δ - MnO_2 — для обнаружения водорода [13].

Большой интерес вызывают композиты с окислами других элементов CuO , Y_2O_3 и т.д. [14–16]. Внесение дополнительной фазы может уменьшать размер зерен и, соответственно, увеличивать газовую чувствительность [17].

Для улучшения селективности, чувствительности, снижения рабочей температуры в качестве легирующей добавки авторы [16] использовали фтор от 3,5 до 1,8 ат %. При введении фторсодержащего органического прекурсора в процессе плазмохимического роста слоя оксида марганца, фтор может

встраиваться в решетку β - MnO_{2-x} , оказывая заметное влияние на газочувствительные характеристики. Количество вводимого фтора зависит от парциального давления кислорода в плазме. В этом случае проявляется химическая чувствительность окислов марганца к ацетонитрилу и газам этиленового ряда [18, 19].

Целью настоящей работы является исследование газочувствительности слоя нестехиометрического диоксида марганца в зависимости от температуры термической обработки. Известно, что стехиометрия диоксида марганца нарушена уже в процессе синтеза независимо от способа с формированием нестехиометрических окислов MnO_{2-x} . При термическом воздействии количество кислорода в окисле изменяется, стехиометрия нарушается сильнее. Таким образом, растет концентрация компонента Mn_2O_3 , обладающая проводимостью p -типа [8]. Представляется возможным изменять чувствительность и ее селективность слоя MnO_{2-x} к различным газам при адсорбции путем термического воздействия.

В настоящей работе представлены результаты исследования газочувствительных свойств образцов нестехиометрического диоксида марганца, полученных при изохронном отжиге на воздухе. Исследованы воздействия на исследуемые слои неорганических газов NO_2 , H_2S , NH_3 , CO и органических газов ацетонитрил (CH_3CN), фенол (C_6H_5OH), ацетальдегид (CH_3COH), формальдегид ($HCHO$).

Материалы и методы. Слои MnO_{2-x} с различной стехиометрией были получены путем термического разложения нитрата марганца при температуре 850 °С. Затем проводился изохронный отжиг слоев при данной температуре с шагом 20 мин. Образцы имели размеры 5×3×2 мм.

Измерение проводимости слоев выполнялось на воздухе и при экспозиции в среде детектируемых газов при температуре 200 °С. В экспериментальную ячейку объема 6 мл с образцом последовательно вводились газы с концентрацией 800 ppm. Время экспозиции в газе составило 60 секунд, время десорбции для удаления молекул предыдущего

газа с поверхности образца — не более 1 ч. Величина газовой чувствительности определялась как относительное изменение проводимости:

$$S = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot 100\%,$$

где σ_0 — исходная проводимость слоя (на воздухе), σ — проводимость слоя при адсорбции газа.

Морфология поверхности слоев исследовалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D SA (Asylum Research) в Омском региональном центре коллективного пользования СО РАН. Изображения АСМ получены в полуконтактном режиме, средняя площадь поверхности гранул определялась в программе Gwyddion 2.53.

Результаты и обсуждения. В табл. 1 представлены результаты газового отклика для оксидных пленок при температуре 80 °С. Как видно из полученных результатов, образец № 1 MnO_{2-x} , отож-

женный в течение 5 минут, проявляет свойства полупроводника p-типа и наибольшую чувствительность слоя к H_2S и NO_2 , в меньшей — к NH_3 . На рис. 1 приведена диаграмма газового отклика образца № 1 MnO_{2-x} .

Из диаграммы видно, что проводимость слоя при адсорбции NO_2 падает, так как молекулы NO_2 обладают акцепторными свойствами [20], уменьшая проводимость при адсорбции. Сероводород как донор электронов значительно увеличивает проводимость слоя. Такими же свойствами, по-видимому, обладают и молекулы аммиака и СО.

Дополнительный отжиг (образец № 2) приводит, очевидно, к заметному изменению стехиометрии, что сказывается и на характере изменения проводимости слоя. Хорошо известно, что диоксид марганца значительно меняет стехиометрию при термическом воздействии. В этом случае при температуре выше 620 °С MnO_{2-x} полностью переходит в Mn_2O_3 , обладающий проводимостью p-типа [1].

Таблица 1

Значения газового отклика для слоев оксида марганца при 200 °С

№ образца	$t_{\text{отжига}}, \text{ мин}$	H_2O	NO_2	NH_3	H_2S	СО	C_6H_5OH	HCHO	CH_3CN
1	5	-7,3	4,3	-4,1	-53	-3,5	-1,1	-1,3	-1,3
2	25	-1,3	4,4	-0,8	-44	-2,7	-8,4	-1,5	-6,7
3	45	-2,0	16,6	-2,5	-60	0,2	-8,3	0,7	-1,3
4	65	-2,1	17,8	-2,3	-114	-0,5	2,6	0,6	-1,1

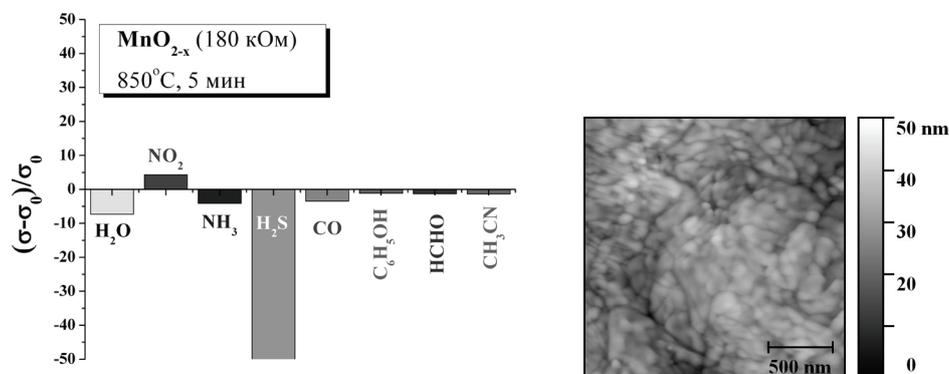
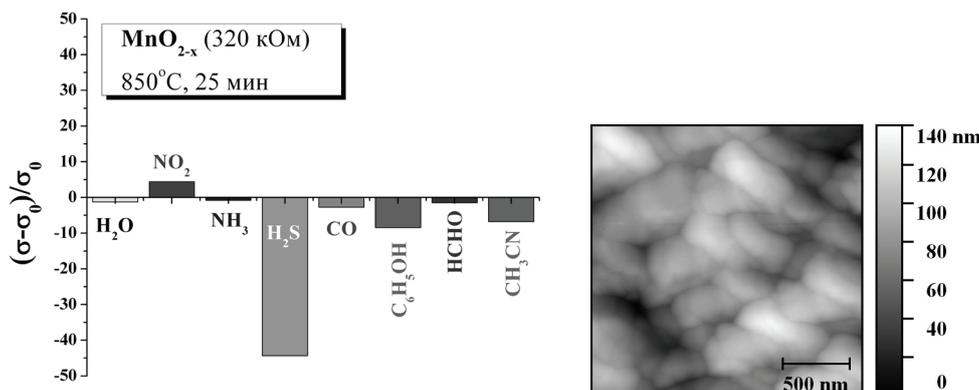
Рис. 1. Диаграмма газового отклика (слева) и АСМ изображение (справа) MnO_{2-x} (образец № 1)

Рис. 2. Диаграмма газового отклика (слева) и АСМ изображение (справа) отожженного в течение 25 минут слоя оксида марганца (образец № 2)

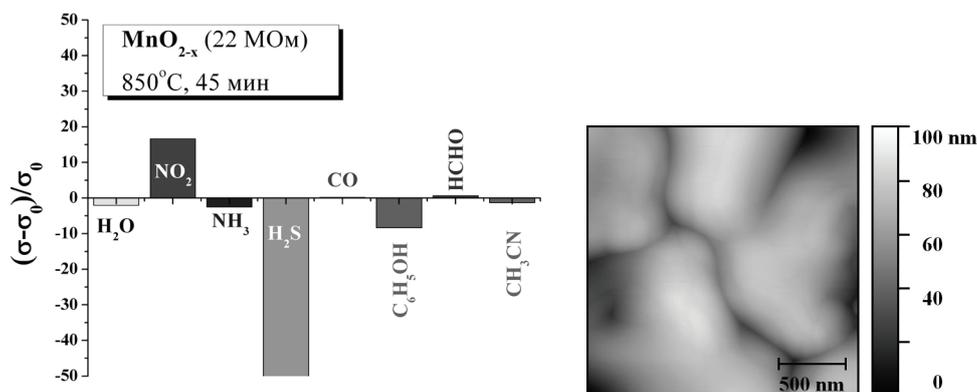


Рис. 3. Диаграмма газового отклика (слева) и АСМ изображение (справа) отожженного в течение 45 минут слоя оксида марганца (образец № 3)

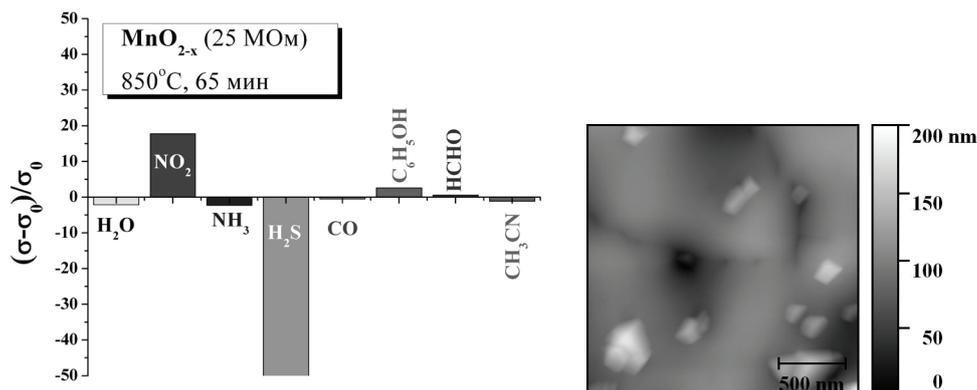


Рис. 4. Диаграмма газового отклика (слева) и АСМ изображение (справа) отожжённого в течение 45 минут слоя оксида марганца (образец № 4)

В нашем случае время отжига недостаточное, чтобы диоксид марганца полностью перешел в Mn_2O_3 . На рис. 2 представлена диаграмма газового отклика отожженного в течение 25 минут слоя оксида марганца.

В этом случае видно, что проводимость слоя, в отличие от первого образца, увеличивается при адсорбции NO_2 . Можно предполагать, что рост концентрации дырок происходит за счет захвата молекулами диоксида азота неосновных носителей заряда — электронов.

Адсорбция молекул H_2S , наоборот, приводит к заметному падению проводимости слоя. Молекулы сероводорода, как доноры электронов, снижают концентрацию дырок и величину дырочной проводимости.

Чувствительность к парам CH_3CN и C_6H_5OH также заметна для этого случая. Данные молекулы могут оказаться донорами электронов, что приводит к уменьшению проводимости слоя [16].

Дальнейшее изменение стехиометрии диоксида марганца приводит лишь к усилению газового отклика на сероводород и диоксид азота (рис. 3, 4).

Однако на органические газы чувствительность изменяется более сложным путем. Отжиг 45 мин сильно уменьшает чувствительность к парам ацетонитрила, в то время как газовый отклик на фенол сохраняется на прежнем уровне (рис. 3). Дополнительный отжиг (65 мин) приводит к очевидному изменению характера взаимодействия паров фенола с поверхностью слоя оксида. Видно, что проводимость слоя слегка увеличивается (рис. 4). Причиной может служить особенность поведения Mn_2O_3 при дальнейшем отжиге: более длительный отжиг

может приводить в диссоциации молекул оксида, в результате чего состав слоя изменяется до Mn_3O_4 [1, 21]. Это означает присутствие в составе слоя помимо Mn_2O_3 р-типа еще и оксида марганца MnO п-типа. Такое соотношение окислов может усложнять общую картину газового отклика на летучие пары.

С изменением стехиометрического состава изменяется морфология поверхности слоев. Поверхность исследуемых образцов представляет собой гранулярную структуру. Средняя площадь гранул (по АСМ изображениям) увеличивается и составляет 360, 3750, 27800, 58000 nm^2 для образцов 1, 2, 3 и 4 соответственно. На последнем образце границы гранул практически сливаются в сплошную поверхность и появляются новые поликристаллические зародыши. Данные подтверждают кардинальные изменения свойства слоев оксидов марганца при термическом воздействии.

Полученные результаты позволяют считать использованную методику изменения стехиометрии диоксида марганца путем обычного отжига на воздухе достаточно перспективной в плане целенаправленного и дозированного изменения фазового состава оксидных слоёв. Это позволяет гибко управлять чувствительностью и селективностью сенсоров на основе нестехиометрического оксида марганца.

Заключение. В данной работе предложены результаты по управлению газовой чувствительностью и селективностью слоев полупроводникового MnO_{2-x} с помощью термического воздействия на состав оксида. Получены слои на основе нестехиометрических окислов марганца, проявляющие чувствительность к сероводороду, диоксиду азота,

аммиаку и токсичным органическим газам — ацетонитрилу и фенолу. Выявлена область температур отжига, после которых селективность газовой чувствительности слоя окисла может быть ориентирована на отдельные газы. Образцы № 1 и № 4 чувствительны в основном к неорганическим газам — NO_2 , H_2S , NH_3 , CO и NO_2 , H_2O , слой № 2 чувствителен в основном к фенолу и ацетонитрилу помимо неорганических газов, слой № 3 проявляет заметную чувствительность только к фенолу. Предложенный метод позволяет управлять параметрами сенсоров на основе окислов марганца путем термического воздействия.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Библиографический список

- Rao C. N. R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. NY: Wiley–VCH, 1998. 373 p.
- Popova L. I., Michailov M. G., Georguiev V. K. Structure and morphology of thin SnO_2 films // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 186. P. 107–112. DOI: 10.1016/0040-6090(90)90504-7.
- Windischmann H., Mark P. A Model for the Operation of a Thin Film SnO_x Conductance-modulation Carbon Monoxide Sensor // *Journal of the Electrochemical Society*. 1979. Vol. 126. P. 627–633. DOI: 10.1149/1.2129098.
- Pan Q., Xu J., Dong X. [et al.]. Gas-sensitive properties of nanometer-sized SnO_2 // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 66. P. 237–239. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00379-8.
- Kim C. K., Choi S. M., Noh I. H. [et al.]. A study on thin film gas sensor based on SnO_2 prepared by pulsed laser deposition method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. Vol. 77. P. 463–467. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00726-2.
- Kumar R., Kushwaha N., Kumar R. [et al.]. Ammonia Gas Sensing Using Thin Film of MnO_2 Nanofibers // *IEEE Sensors Journal*. 2016. Vol. 16 (12). P. 4691–4695. DOI: 10.1109/JSEN.2016.2550079.
- Liu C., Navale S. T., Yang Z. B. [et al.]. Ethanol gas sensing properties of hydrothermally grown $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorods // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 727. P. 362–369. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.150.
- Balamurugan S., Rajalakshmi A., Balamurugan D. Acetaldehyde sensing property of spray deposited $\beta\text{-MnO}_2$ thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 650. P. 863–870. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.063.
- Xie C., Xiao L., Hu M. [et al.]. Fabrication and formaldehyde gas-sensing property of $\text{ZnO}-\text{MnO}_2$ coplanar gas sensor arrays // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. Vol. 145. P. 457–463. DOI: 10.1016/j.snb.2009.12.052.
- Sanger A., Kumar A., Kumar A. [et al.]. Highly sensitive and selective hydrogen gas sensor using sputtered grown Pd decorated MnO_2 nanowalls // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 234. P. 8–14. DOI: 10.1016/j.snb.2016.04.152.
- Zhang W. X., Zeng C. Y., Kong M. [et al.]. Water-evaporation-induced self-assembly of $\alpha\text{-MnO}_2$ hierarchical hollow nanospheres and their applications in ammonia gas sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. Vol. 162. P. 292–299. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.080.
- Xiao J., Liu P., Liang Y. [et al.]. High aspect ratio $\beta\text{-MnO}_2$ nanowires and sensor performance for explosive gases // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114. P. 073513. DOI: 10.1063/1.4819218.
- Tian X. Q., Yang L., Qing X. X. [et al.]. Trace level detection of hydrogen gas using birnessite-type manganese oxide // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. Vol. 207. P. 34–42. DOI: 10.1016/j.snb.2014.08.018.
- Bhuvaneshwari S., Papachan S., Gopalakrishnan N. Free standing $\text{CuO}-\text{MnO}_2$ nanocomposite for room temperature ammonia sensing // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1832. 050126. DOI: 10.1063/1.4980359.
- Стенькин Ю. А., Болотов В. В., Соколов Д. В., Росликов В. Е., Ивлев К. Е. Получение нанокомпозитов МУНТ/ MnO_{2-x} /МУНТ/ MnO_{2-x} /CuO и исследования их газочувствительных свойств // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61, вып. 11. С. 2240–2243. DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48435.536.
- Barreca D., Gasparotto A., Gri F. [et al.]. Plasma-Assisted Growth of $\beta\text{-MnO}_2$ Nanosystems as Gas Sensors for Safety and Food Industry Applications // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. Vol. 5 (23). 1800792. DOI: 10.1002/admi.201800792.
- Рембеза Е. С. Металлооксидные нанокомпозиты для газовой сенсорики // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. 2006. № 1. С. 74–77.
- Barreca D., Bekermann D., Comini E. [et al.]. Plasma enhanced-CVD of undoped and fluorine-doped Co_3O_4 nanosystems for novel gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. Vol. 160. P. 79–86. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.016.
- Gasparotto A., Barreca D., Bekermann D. [et al.]. F-Doped Co_3O_4 Photocatalysts for Sustainable H_2 Generation from Water/Ethanol // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133. P. 19362–19365. DOI: 10.1021/ja210078d.
- Shinde P. V., Xia Q. X., Ghule B. G. [et al.]. Hydrothermally grown $\alpha\text{-MnO}_2$ interlocked mesoporous microcubes of several nanocrystals as selective and sensitive nitrogen dioxide chemoresistive gas sensors // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 442. P. 178–184. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.144.
- Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1996. 480 с.

СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
AuthorID (SCOPUS): 55411495800
СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
SPIN-код: 7611-7730
ORCID: 0000-0002-8120-6638
AuthorID (SCOPUS): 57193716614
ResearcherID: AAE-3053-2019
Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

Для цитирования

Стенькин Ю. А., Соколов Д. В. Влияние термического отжига на газовую чувствительность слоев нестехиометрического оксида марганца IV // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 102–105. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-102-105.

Статья поступила в редакцию 08.06.2020 г.

© Ю. А. Стенькин, Д. В. Соколов