

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА, МЕДИ И ИТТРИЯ

Получены слои композитов на основе диоксида марганца (MnO_{2-x}) с оксидами меди (CuO) и иттрия (Y_2O_3). Обнаружена газовая чувствительность и селективность композитов к различным токсичным газам. У композита MnO_{2-x}/CuO наибольшие изменения газового отклика по сравнению с исходным оксидом марганца наблюдаются на сероводород и метилциан. Внесение примеси оксида иттрия вместо меди в MnO_{2-x} изменяет чувствительность композита к сероводороду, формальдегиду и сернистому газу. Наличие оксидов меди и иттрия в MnO_{2-x} усиливает отклик к парам этилового спирта.

Ключевые слова: оксид марганца, оксид меди, оксид иттрия, газовый отклик.

Введение. Для получения нанокompозитов с уникальными электрофизическими и газочувствительными свойствами часто используются оксиды переходных металлов [1, 2]. Многочисленные исследования позволили установить, что газовой чувствительностью оксидных полупроводниковых пленок можно управлять за счет изменения размеров зерен в поликристаллической пленке путем изменения фазового состава [3]. Наиболее эффективны материалы, у которых величина дебаевской длины экранирования сравнима с размером зерна [4].

В газовой сенсорике часто используются широкозонные полупроводники, чувствительность к газам которых в значительной степени зависит от состояния поверхности.

Исследования нанокompозитов на основе нанокристаллических полупроводников MnO_2 , SnO_2 показывают возможность в широких пределах изменять электрофизические и газочувствительные свойства пленок в зависимости от соотношения компонентов в их составе [3, 5]. Уменьшение среднего размера зерна и увеличение газовой чувствительности при более низких температурах тонкопленочных нанокompозитов на основе SnO_x достигается путем создания гетерофазных структур при введении различных оксидов: CuO , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 [5].

Значительное изменение газовой чувствительности к сероводороду для MnO_{2-x} наблюдается при легировании его CuO [3, 6]. Актуальными являются дальнейшие исследования газочувствительных свойств гетерофазных структур на основе нестехиометрического оксида марганца с другими оксидами при создании селективных и чувствительных сенсоров как на простые газы (NO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3), так и на пары органических веществ (спирты, альдегиды, цианиды).

В настоящей работе представлены результаты исследования газочувствительных свойств MnO_{2-x}

и композитов MnO_{2-x}/CuO , MnO_{2-x}/Y_2O_3 , $MnO_{2-x}/CuO/Y_2O_3$ к различным газам.

Материалы и методы. Слои MnO_{2-x} с различным соотношением легирующих оксидов, не образующих химической связи с основным компонентом, были получены путем термического разложения однородной смеси соответствующих растворов нитратов марганца, меди и иттрия: $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$. Оксиды формировались на ситале при температуре 750 °C на воздухе в течение 1 часа.

Элементный состав композитов был получен на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610 LV.

Исследование газочувствительных характеристик полученных композитных структур проводилось путем измерения изменения сопротивления слоев при экспозиции в среде соответствующих газов. Измерения выполнялись в ячейке объемом 250 мл при температуре 80 °C в потоке сухого азота для удаления молекул воды с поверхности образцов. Относительная влажность составляла 5%, скорость потока 1 мл/сек. В экспериментальную ячейку с потоком сухого азота вводились следующие испытываемые газы: диоксид азота (NO_2), аммиак (NH_3), сероводород (H_2S), диоксид серы (SO_2), пары этанола (C_2H_5OH), формальдегид ($HCHO$), ацетальдегид (H_3CHO) и пары метилциана (CH_3CN). Величина отклика к газам определялась по формуле:

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot 100\%$$

где R_0 — исходное сопротивление слоя (до напуска газа), R — сопротивление слоя после адсорбции детектируемого газа.

Экспозиция каждого газа с концентрацией 400 ppm проводилась в течение 60 секунд, после чего ячейка продувалась сухим азотом в течение 2 ч для десорбции детектируемого газа.

Таблица 1

Значения энергий ионизации для оксидов металлов

Оксиды металлов	Работа выхода, эВ	Энергия активации, эВ
MnO _{2-x}	2,8 [7]	0,3 [10]
CuO	5,4 [8]	0,7 [10]
Y ₂ O ₃	7,7 [9]	1,7 [10, 11]

Результаты и обсуждение. Получаемые композиты являются гетерофазными системами, формирующие гетеропереходы в местах контакта разных по составу оксидов. В табл. 1 представлены энергии ионизации для металлооксидов, используемых в получении многокомпонентных оксидных слоев. Очевидно, что токопротекание в таких структурах будет определяться либо высокоомной компонентой гетеросистемы, если размер гранул в поликристалле достаточно велик, либо наличием и высотой потенциального барьера в местах контактов различных фаз. Исходя из этого, следует ожидать, адсорбция молекул газов в таких структурах может определять концентрацию носителей в гранулах оксидов и определять высоту потенциального барьера в системе гетеропереходов в пленке. Возможны также и процессы электростатического взаимодействия адсорбируемых молекул с ионизованными примесями в области пространственного заряда в гетеропереходах.

Концентрация металлов в полученных слоях была следующая: в исходном MnO_{2-x} 40 % марганца; в композите MnO_{2-x}/CuO 36 % марганца и 2 %

меди; в композите MnO_{2-x}/Y₂O₃ 36 % марганца и 8 % иттрия; в последнем композите MnO_{2-x}/CuO/Y₂O₃ 10 % марганца, 10 % меди и 20 % иттрия.

В табл. 2 представлены результаты газового отклика для оксидных пленок при температуре 80 °С.

Как видно из полученных результатов, слой исходного MnO_{2-x} проявляет наибольшую чувствительность к NO₂ и H₂S по сравнению с остальными газами. На рис. 1 приведена диаграмма газового отклика исходного MnO_{2-x}.

Молекулы NO₂ обладают акцепторными свойствами [12]. Проводимость слоя MnO_{2-x} при адсорбции NO₂ увеличивается благодаря дополнительной концентрации дырок, являющихся основными носителями в MnO_{2-x}. Причиной этого может служить наличие составляющей Mn₂O₃, образующейся в процессе изготовления слоя MnO_{2-x} и обладающей проводимостью р-типа [13]. Уменьшение проводимости слоя MnO_{2-x} при воздействии H₂S может быть связано с уменьшением концентрации дырок за счет поверхностной адсорбции молекул H₂S, являющихся донорами электронов [14].

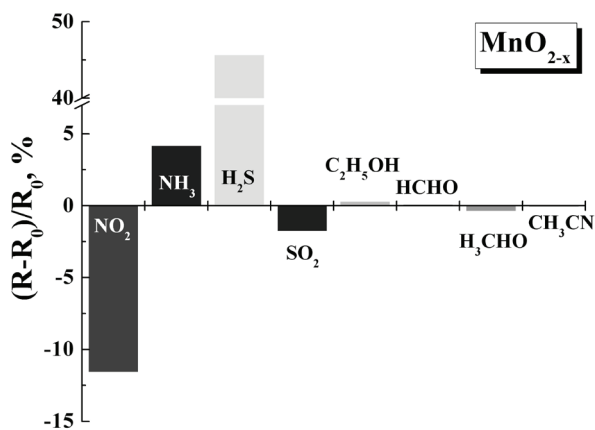
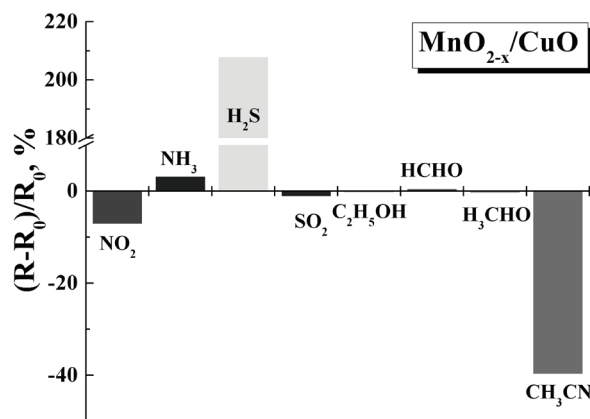
Как видно из диаграммы, умеренная чувствительность MnO_{2-x} проявляется также к NH₃ и SO₂ (рис. 1) Присутствие легирующей примеси CuO в значительной степени изменяет чувствительность композита к некоторым газам (рис. 2). В слое MnO_{2-x}/CuO наибольшие изменения газового отклика по сравнению с исходным оксидом марганца наблюдаются на сероводород и метилциан.

Чувствительность слоя MnO_{2-x}/CuO к сероводороду может значительно увеличиваться за счет преобладания размеров доли зерен менее 50 нм [3]. Адсорбция молекул H₂S приводит к заметному увеличению обедненного слоя основными носителями заряда (дырками) в мелких зернах, что приводит к уменьшению проводимости композита. Воздей-

Таблица 2

Газовый отклик композитных пленок

Оксиды	NO ₂	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	C ₂ H ₅ OH	HCHO	H ₃ CHO	CH ₃ CN
MnO _{2-x}	-11,6	4,2	45,7	-1,8	0,3	0,1	-0,4	-0,1
MnO _{2-x} /CuO	-7,2	3,2	208	-1,2	-0,4	0,5	-0,5	-39,8
MnO _{2-x} /Y ₂ O ₃	-1,3	-0,9	23,3	-8,2	1,8	20,7	0,5	1,2
MnO _{2-x} /CuO/Y ₂ O ₃	-3,6	0,7	11,9	1,6	4,1	1,0	0,3	0,1

Рис. 1. Диаграмма газового отклика нелегированного MnO_{2-x}Рис. 2. Диаграмма газового отклика композита MnO_{2-x}/CuO

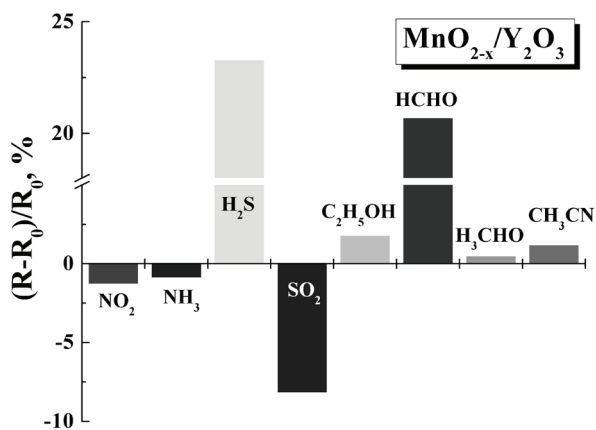


Рис. 3. Диаграмма газового отклика композита $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$

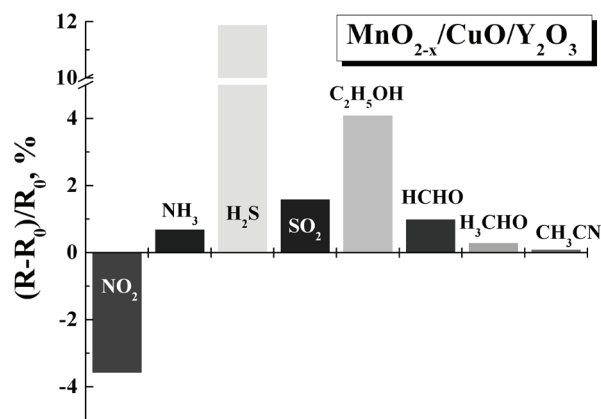


Рис. 4. Диаграмма газового отклика композита $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$

ствие аммиака на проводимость слоя гораздо слабее, но механизм уменьшения проводимости слоя композита может оказаться схожим.

Уменьшение отклика $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$ к диоксиду азота связано с присутствием оксида меди с электронной проводимостью. Поскольку молекулы NO_2 при адсорбции на гранулы оксида меди несущественно меняют концентрацию основных носителей заряда — электронов, сопротивление слоя $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$ изменяется слабее, чем для слоя MnO_{2-x} . Поэтому чувствительность слоя композита к воздействию NO_2 уменьшается.

Проводимость $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$ при воздействии метилциана увеличивается значительно по сравнению с адсорбцией NO_2 . Это может быть связано с наличием двух неспаренных электронов у азота в молекуле ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$), которая проявляет акцепторные свойства.

Внесение примеси оксида иттрия вместо меди в MnO_{2-x} изменяет селективность $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$. Полученный композит проявляет заметную чувствительность к сероводороду, формальдегиду и сернистому газу, сохраняя чувствительность к H_2S (рис. 3).

Введение оксида иттрия в качестве легирующей добавки оказывает стабилизирующее воздействие на структуру кристаллических окислов, повышая концентрацию вакансий в решетке [15]. При адсорбции формальдегид легко взаимодействует с поверхностью композита $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$ благодаря низкой электронной плотности на атоме углерода, выступая донором электронов. Проводимость композита, в котором основными носителями являются дырки, в таком случае уменьшается. Для данного композита чувствительность к метилциану слабая.

Добавление в композит $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$ оксида меди приводит к значительному ослаблению чувствительности ко всем исследуемым газам, что может быть связано с уменьшением активной поверхности основной чувствительной фазы MnO_{2-x} . Остается умеренный отклик к H_2S , NO_2 и парам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 4). Видно, что слабая чувствительность композита $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ проявляется и к сернистому газу. Внесение примесей CuO и Y_2O_3 затрудняет рост больших зерен.

Таким образом, меняя соотношение легирующих окислов иттрия и меди, можно управлять селективностью газового сенсора. Полученные результаты дают основания считать полученные нанокompозиты на основе диоксида марганца перспективными при обнаружении целого ряда токсичных газов.

Заключение. Получены слои композитов на основе диоксида марганца состава $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$, $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что газовая чувствительность и селективность композитов зависит от фазового состава гетероструктур. Нелегированный MnO_{2-x} в основном, проявляет чувствительность к H_2S и к NO_2 . Добавление оксида меди в состав MnO_{2-x} изменяет механизм взаимодействия газов с поверхностью композита и заметно увеличивает селективность по отношению к сероводороду и метилциану. Замена примеси оксида меди на Y_2O_3 изменяет структуру слоя композита и его электрофизические характеристики.

В этом случае помимо сероводорода проявляется заметный газовый отклик на формальдегид и сернистый газ.

Внесение оксида меди и иттрия одновременно усиливает чувствительность к парам этилового спирта. Легирование окислами меди и иттрия позволяет управлять структурой и газочувствительными свойствами газовых сенсоров на основе окислов марганца.

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).

Авторы выражают благодарность К. Е. Ивлеву за измерения элементного состава металлооксидных композитов.

Библиографический список

1. Рембеза С. И., Кошелева Н. Н., Рембеза Е. С. [и др.]. Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 5. С. 612–616.
2. Myasoedova T., Yalovega G. E., Petrov V. V. [et al.]. Properties of SiO_2/CuO Films for Nitrogen Dioxide Detection // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 834–836. P. 112–116. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.834-836.112.
3. Стенькин Ю. А., Болотов В. В., Соколов Д. В., Росликов В. Е., Ивлев К. Е. Получение нанокompозитов МУНТ/ MnO_{2-x} , МУНТ/ $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$ и исследования их газочувствительных свойств // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, вып. 11. С. 2240–2243. DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48435.536.

4. Watson J., Ihokura K., Coles G. S. V. The tin dioxide gas sensor // *Measurement Science and Technology*. 1993. Vol. 4. P. 717.
5. Рембеза Е. С. Металлооксидные нанокompозиты для газовой сенсорики // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. 2006. № 1. С. 74–77.
6. Bhuvaneshwari S., Papachan S., Gopalakrishnan N. Free standing CuO-MnO₂ nanocomposite for room temperature ammonia sensing // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1832. 050126. DOI: 10.1063/1.4980359.
7. Farid Ul Islam A. K. M., Islam R., Khan K. A. Electron affinity and work function of pyrolytic MnO₂ thin films prepared from Mn(C₂H₃O₂)₂·4H₂O // *Solid State Ionics*. 2006. P. 193–200. DOI: 10.1142/9789812773104_0023.
8. Goyal C. P., Goyal D., Rajan S. K. [et al.]. Effect of Zn Doping in CuO Octahedral Crystals towards Structural, Optical, and Gas Sensing Properties // *Crystals*. 2020. Vol. 10. 188. DOI: 10.3390/cryst10030188.
9. Su Y. D., Shih W. C., Lee J. Y. The effect of band offset on the retention properties of metal-ferroelectric (PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃)-insulator (Dy₂O₃, Y₂O₃)-semiconductor capacitors and field effect transistors // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. 122902. DOI: 10.1063/1.2784203.
10. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. [и др.]. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
11. Торопов Н. А. Химия высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1967. 219 с.
12. Shinde P. V., Xia Q. X., Ghule B. G. [et al.]. Hydrothermally grown α-MnO₂ 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.
13. Rao C. N. R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. NY: Wiley–VCH, 1998. 373 p.
14. Guo Z., Chen G., Zeng G. [et al.]. Metal oxides and metal salt nanostructures for hydrogen sulfide sensing: mechanism and sensing performance // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, no. 6. P. 54793–54805. DOI: 10.1039/c5ra10394k.
15. Stubican V. S., Hink R. C., Ray S. P. Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂-Y₂O₃ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1978. Vol. 61, no. 1-2. P. 17–21. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb09220.x.

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

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 21134

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

ResearcherID: H-5863-2016

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Стенькин Ю. А., Соколов Д. В., Болотов В. В. Газочувствительные свойства многокомпонентных систем на основе оксидов марганца, меди и иттрия // *Омский научный вестник*. 2020. № 3 (171). С. 111–114. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-111-114.

Статья поступила в редакцию 17.04.2020 г.

© Ю. А. Стенькин, Д. В. Соколов, В. В. Болотов