

## 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]
$Y_2O_3$	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 металооксидов, 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  $MnO_{2-x}/Y_2O_3$  36 % марганца и 8 % иттрия; в последнем композите  $MnO_{2-x}/CuO/Y_2O_3$  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 слоя  $MnO_{2-x}$  проявляет наибольшую чувствительность к  $NO_2$  и  $H_2S$  по сравнению с остальными газами. На рис. 1 приведена диаграмма газового отклика исходного  $MnO_{2-x}$ .

Молекулы  $NO_2$  обладают акцепторными свойствами [12]. Проводимость слоя  $MnO_{2-x}$  при адсорбции  $NO_2$  увеличивается благодаря дополнительной концентрации дырок, являющихся основными носителями в  $MnO_{2-x}$ . Причиной этого может служить наличие составляющей  $Mn_2O_3$ , образующейся в процессе изготовления слоя  $MnO_{2-x}$  и обладающей проводимостью р-типа [13]. Уменьшение проводимости слоя  $MnO_{2-x}$  при воздействии  $H_2S$  может быть связано с уменьшением концентрации дырок за счет поверхностной адсорбции молекул  $H_2S$ , являющихся донорами электронов [14].

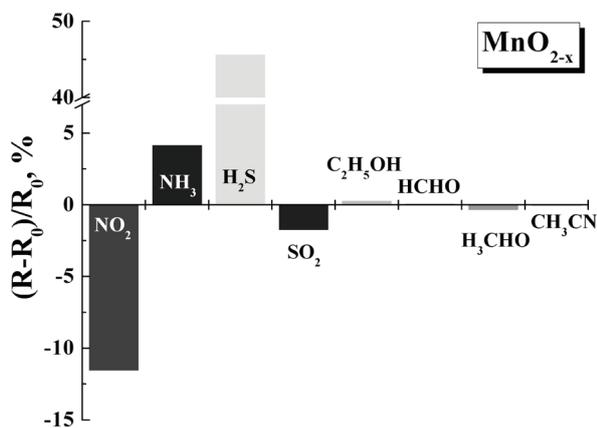
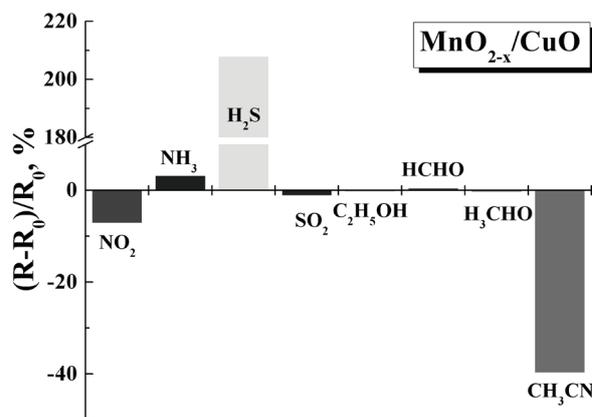
Как видно из диаграммы, умеренная чувствительность  $MnO_{2-x}$  проявляется также к  $NH_3$  и  $SO_2$  (рис. 1) Присутствие легирующей примеси  $CuO$  в значительной степени изменяет чувствительность композита к некоторым газам (рис. 2). В слое  $MnO_{2-x}/CuO$  наибольшие изменения газового отклика 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  $H_2S$  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	$NO_2$	$NH_3$	$H_2S$	$SO_2$	$C_2H_5OH$	$HCHO$	$H_3CHO$	$CH_3CN$
$MnO_{2-x}$	-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
$MnO_{2-x}/Y_2O_3$	-1,3	-0,9	23,3	-8,2	1,8	20,7	0,5	1,2
$MnO_{2-x}/CuO/Y_2O_3$	-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  $MnO_{2-x}/CuO$

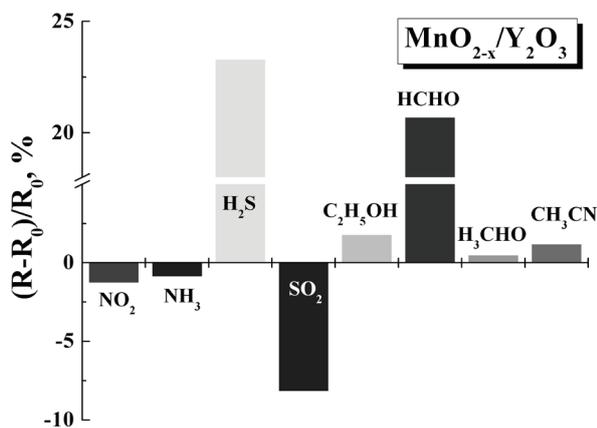


Рис. 3. Диаграмма газового отклика композита  $\text{MnO}_{2-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$

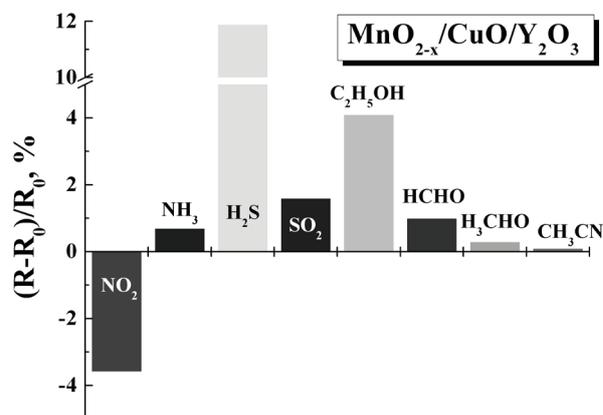


Рис. 4. Диаграмма газового отклика композита  $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$

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  $\text{NO}_2$  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  $\text{MnO}_{2-x}$ . Поэтому чувствительность слоя композита к воздействию  $\text{NO}_2$  уменьшается.

Проводимость  $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$  при воздействии метилциана увеличивается значительно по сравнению с адсорбцией  $\text{NO}_2$ . 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  $\text{MnO}_{2-x}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  (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  $\text{MnO}_{2-x}$ . Остается умеренный отклик к  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  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  $\text{CuO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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  $\text{MnO}_{2-x}$  в основном, проявляет чувствительность к  $\text{H}_2\text{S}$  и к  $\text{NO}_2$ . Добавление оксида меди в состав  $\text{MnO}_{2-x}$  изменяет механизм взаимодействия газов с поверхностью композита и заметно увеличивает селективность по отношению к сероводороду и метилциану. Замена примеси оксида меди на  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2/\text{CuO}$  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/ $\text{MnO}_{2-x}$ , 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-MnO<sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub> thin films prepared from Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O // *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<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub>)-insulator (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-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-MnO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *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