14

Незаполненные электронные состояния ультратонких пленок фенолфталеина на поверхности ZnO, сформированного методом молекулярного наслаивания

© А.С. Комолов¹, Э.Ф. Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, В.С. Соболев¹, Е.В. Жижин¹, Д.А. Пудиков¹, Р. Содылев¹, С.А. Пшеничнюк², Н.Л. Асфандиаров², В. Handke³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

³ AGH University of Science and Technology, Faculty of Material Science and Ceramics,

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в Релакцию 6 июня 2022 г. В окончательной редакции 6 июня 2022 г. Принята к публикации 12 июня 2022 г.

Приведены результаты исследования незаполненных электронных состояний ультратонких пленок молекул фенолфталеина на поверхности ZnO, приготовленной методом молекулярного наслаивания (atomic layer deposition). Проведена диагностика атомного состава слоя ZnO методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и структуры дифракции методом рентгеновских лучей (X-ray diffraction). Обнаружено преобладание содержания атомов O на 5–10%, по сравнению с содержанием атомов Zn. Исследования электронных характеристик структуры ZnO/фенолфталеин проводили методом спектроскопии полного тока (TCS) в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F в процессе термического вакуумного осаждения пленок фенолфталеина толщиной до 8 nm. Структурной особенностью молекул фенолфталеина является наличие двух гидроксильных функциональных групп. Проведено сравнение TCS-результатов с TCS-результатами, полученными для пленок молекул, представляющих собой остов молекул фенолфталеина без гидроксильных групп. Максимумы тонкой структуры TCS пленок фенолфталеина, расположенные в энергетическом диапазоне от 5 до 8 eV выше E_F можно связать с границами зон π^* электронных состояний. Значения работы выхода поверхности ZnO, сформированной методом ALD, составили 4.2 \pm 0.1 eV. Осаждение пленки фенолфталеина привело к снижению работы выхода поверхности на 0.1 eV.

Ключевые слова: фенолфталеин, ультратонкие пленки, ZnO, метод молекулярного наслаивания (atomic layer deposition), электронные свойства, низкоэнергетическая электронная спектроскопия, метод дифракции рентгеновских лучей (X-ray diffraction), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS).

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53345.399

1. Введение

Органические пленки на основе молекул фталидов демонстрируют свойство переключения из диэлектрического состояния в электропроводящее состояние [1,2]. Это представляет интерес в плане разработки молекулярных электрических переключателей — актуального направления органической электроники [3,4]. Предполагают, что увеличение электропроводности в пленках фталидов, связано с разрывом ковалентной связи С-О в составе пятичленного цикла в молекуле (рис. 1) [5,6]. Этот процесс может быть активирован захватом электрона молекулой фталида при непосредственном воздействии падающим электронным пучком [5], в результате введения электроактивных заместителей в молекулу [7,8] или в результате переноса электронного заряда через интерфейс границе органического материала и твердотельной поверхности [9,10]. Полупроводниковые оксиды металлов, такие как ZnO, в виде слоев или в составе гибрида органического и неорганического

материала демонстрируют широкие возможности использования в фотовольтаических устройствах [10-12]. Для объяснения физико-химического взаимодействия на границе оксида металла и органического материала предложен механизм целочисленного переноса заряда (integer charge transfer), предполагающий ионизацию органической молекулы в пограничной области, и механизмы переноса заряда с участием пограничных электронных состояний [13–15]. Перспективными для нанесения органических пленок являются поверхности двумерных (2D) неорганических полупроводников, например, ZnO, приготовленного методом молекулярного наслаивания (atomic layer deposition, ALD) [16,17]. Показано, что при температурах 150-200°С могут быть сформированы сплошные ZnO покрытия исходной кремниевой подложки толщиной от нескольких nm до нескольких сотен nm. Приготовленные методом ALD ZnO покрытия имеют ширину запрещенной зоны 3.4 eV, то есть значения, характерные для этих полупроводниковых материалов. Использование слоя ZnO в составе органической фо-



Рис. 1. Структурная формула молекулы фенолфталеина.

товольтаической ячейки позволило улучшить характеристики транспорта электронов в макете органического фотовольтаического устройства [17].

Ранее нами были исследованы незаполненные электронные состояния пленок замещенных фталидов с помощью методик резонансного захвата электронов [5,18] и спектроскопии полного тока (TCS — Total Current Spectroscopy) [18,19]. Были установлены границы максимумов вакантных электронных состояний пленок дифенилфталида и смещение этих максимумов в результате присоединения к молекулам дифенилфталида –СООН функциональных групп. В настоящей статье приведены результаты исследований методом TCS незаполненных электронных состояний зоны проводимости ультратонких пленок фенолфталеина — молекулы, являющейся дважды –ОН замещенным дифенилфталидом (рис. 1). Особое внимание уделено описанию свойств подложки ZnO, приготовленной в ходе работы методом ALD.

2. Эксперимент

В качестве подложки для нанесения органического материала использовали поверхность полупроводника ZnO, приготовленную методом молекулярного наслаивания (atomic layer deposition, ALD). Для синтеза использовали реагенты диэтил-Zn и деионизированную воду. Температуру во время синтеза поддерживали 200-250°С и производили поочередное нанесение слоев атомов О и Zn на поверхность кремниевой подложки [20]. С учетом нанесенного количества слоев оценочная толщина пленок ZnO составила 100 nm. Детальное изучение атомного состава ZnO покрытий проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), а установление толщины и структуры ZnO покрытий проводили с помощью методики дифракции рентгеновких лучей (X-ray diffraction, XRD). XPS-измерения проводили на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией падающих фотонов $AlK_{\alpha} = 1486.6$ eV. Исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума порядка 10⁻⁷ Ра при комнатной температуре. Была предусмотрена возможность очистки поверхности образца пучком Ar⁺ ионов. При анализе измеренных XPS-спектров использовали библиотеку стандартных XPS-спектров производителя оборудования, учитывали атомные факторы чувствительности регистрации сигнала [21]. XRD-измерения проводили на дифрактометре D8 Discover (Bruker), оснащенным источником с энергией излучения Cu K_{α} (0.15406 nm).

Для формирования органических пленок на поверхности ZnO использовали реактив фенолфталеина (phenolphthalein), коммерчески доступный в Sigma-Aldrich (рис. 1). Реактив обезгаживали путем выдерживания в вакууме при базовом давлении 10^{-6} Ра при температуре 100° С в течение 2-3 h. Термическое осаждение пленки фенолфталеина проводили на ZnO подложку, приготовленную в ходе работы и очищенную пучком ионов Ar^+ с энергией 500 eV в течение 300 s. Ток через образец составлял при этом порядка 1 µА. Подложка в процессе осаждения органической пленки находилась при комнатной температуре. Расстояние от источника органического материала до подложки составляло около 8 ст. Скорость осаждения составляла примерно 0.1 nm/min, что контролировали с помощью кварцевого резонатора. В процессе осаждения пленок происходило повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления.

Измерения электронных свойств пленок фенолфталеина на ZnO поверхности проводили методом спектроскопии полного тока (TCS) [22,23] для серии последовательно нанесенных пленок при увеличении суммарной толщины органического покрытия до 8-10 nm. С увеличением толщины покрытия спектральные особенности, исходящие от подложки, затухали, и формировалась новая структура максимумов, отражающая электронные свойства сформированных пленок. В TCS-эксперименте падающий пучок электронов направляли по нормали к исследуемой поверхности и с помощью lock-in усилителя регистрировали производную по энергии от полного тока S(E), проходящего через образец. Энергию электронов в тестирующем пучке варьировали в диапазоне от 0 до 25 eV относительно уровня вакуума ($E_{\rm vac}$) исследуемой поверхности. Энергетическое расположение Evac относительное уровня Ферми системы ($E_{\rm F}$) можно установить с учетом калибровки TCS-инструмента [22]. Калибровку проводили с использованием поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (НОРС – Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Известно, что для ЩЗП НОРС поверхности характерны хорошо воспроизводимые значения электронной работы выхода около 4.6 eV [24]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) несет информацию о расположении особенностей функции плотности незаполненных электронных состояний (DOUS — Density of Unoccupied Electronic States) исследованного материала [22,25].

3. Результаты и обсуждение

Применение метода ALD позволяет формировать тонкопленочные слои ZnO с хорошо воспроизводимыми свойствами [16,17,20]. Однако незначительные изменения температурного режима ALD или изменения режимов дозирования прекурсоров могут привести к некоторым отклонениям структурных и электронных



Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный (XPS) спектр поверхности ZnO, сформированного методом ALD в области максимума остовного уровня Zn_{2p} (*a*), O_{1s} (*b*) и C_{1s} (*c*). Кривые *1* — без предварительной обработки, кривые *2* — после 300 s обработки ионами Ar⁺ с энергией 500 eV.

свойств приготовленных 2D-полупроводников. Поэтому в работе была проведена диагностика атомного состава и структуры сформированных слоев ZnO. В XPS-спектрах образцов, помещенных в аналитическую вакуумную камеру после нахождения на воздухе, обнаружены отчетливые максимумы, соответствующие остовным уровням Zn_{2p} , O_{1s} и C_{1s} (рис. 2, кривые 1). Относительные концентрации этих атомных компонент были установлены с учетом относительных интенсивностей измеренных XPS-максимумов и факторов чувствительности их регистрации [21]. Так относительная концентрации атомов С составила примерно 25%, а содержание атомов О было примерно на 10% больше содержания атомов Zn. Известно, что обнаружение атомов углерода, а также некоторой доли атомов кислорода на поверхности оксидов металлов обусловлено адсорбцией примесей из воздуха [26,27]. Для очистки адсорбатов с исследованной поверхности использовали обработку ионами Ar⁺ с энергией 500 eV в течение 300 s (рис. 2, кривые 2). В результате очистки относительная концентрация атомов С снизилась до 1%, а преобладание содержания атомов О на 5-10%, по сравнению с содержанием атомов Zn, сохранилось. В результате Ar⁺ очистки XPS-спектр остовного уровня Zn_{2p} практически не изменился (рис. 2, *a*). XPS-максимум O_{1s} демонстрирует два основных компонента: O_{1s} (530.5 eV) и O_{1s} (532 eV). Энергетическое положение первого компонента характерно для субоксида, а положение второго компонента характерно для стехиометрического ZnO [10]. В результате Ar⁺ очистки относительная интенсивность компонента O_{1s} (532 eV) уменьшилась примерно в 2 раза.

Диагностику структурных особенностей сформированных слоев ZnO проводили методом XRD. Дифрактограмма, полученная в геометрии эксперимента " $\theta/2\theta$ " (рис. 3), демонстрирует четыре характерных максимума в диапазоне углов 2θ от 20 до 60° . Наблюдаемые рефлексы (рис. 3): 32, 34.5, 36.5 и 57° соответствуют достаточно хорошо известным рефлексам ZnO типа Вюрцита (Wurtzite) (001), (002), (101) и (110) [17]. В результате XRD-исследований в геометрии эксперимента "2/Ω" была установлена толщина сформированного слоя ZnO 104 nm и его шероховатость не более 5 nm. Шероховатость поверхности нижележащей кремниевой подложки не превышала 1 nm.

Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) представляет собой серию максимумов и минимумов, обусловленных изменением интенсивности отражения падающих электронов от исследованной поверхности в зависимости от энергии падающих электронов. Малое отражение падающих электронов при определенной энергии можно интерпретировать как наличие у исследованного образца при данной энергии разрешенных электронных состояний. Энергетический диапазон для



Рис. 3. XRD-дифрактограмма пленки ZnO, сформированной методом ALD.

регистрации ТССПТ расположен обычно в пределах от 5 до 25 eV выше $E_{\rm F}$. Серия ТССПТ, измеренная в процессе осаждения пленок фенолфталеина на поверхность ALD ZnO, представлена на рис. 4. При толщине органического покрытия 0 nm ТССПТ соответствует поверхности подложки ZnO до нанесения органического покрытия. ТССПТ ZnO демонстрирует несколько отчетливых максимумов, в том числе при энергиях 8.0, 11.0 и 16.0 eV. Аналогичную ТССПТ мы наблюдали ранее от кристаллической поверхности ZnO(000-1) [14].

По мере осаждения органического покрытия фенолфталеина толщиной до 8 nm ТССПТ подложки затухала, и одновременно нарастала интенсивность новых максимумов ТССПТ (рис. 4). Вновь сформированные максимумы ТССПТ Р1-Р5 следует связывать с электронными свойствами пленок фенолфталеина. Молекулы фенолфталеина отличаются от молекул дифенилфталида, пленки которых были исследованы ранее [19], наличием двух гидроксильных (-ОН) функциональных групп. Поэтому целесообразно сравнить расположение максимумов $P_1 - P_5$ (рис. 4) с расположением максимумов ТССПТ-пленок дифенилфталида, опубликованным в работе [19]. Энергетическому положению максимумов ТССПТ Р3-Р5 пленок фенолфталеина соответствует энергетическое положение трех максимумов в ТССПТпленок дифенилфталида. При этом максимумы P₃-P₅ сдвинуты на 0.2-0.4 eV в сторону больших значений энергий электрона. Максимумы ТССПТ P1 и P2 пленок фенолфталеина сформированы в области энергий 5-7 eV выше E_F. В случае пленок дифенилфталида в этой области энергий обнаружен только один максимум ТССПТ. Установление π^* или σ^* характера наблюдаемых максимумов P₁-P₅ ТССПТ-пленок фенолфталеина целесообразно провести с учетом СПТ-результатов полученных для пленок дифенилфталида и с использованием результатов теоретических расчетов энергий низколежащих π^* орбиталей молекул дифенилфталида [18,19,28]. Рассчитанные значения энергий орбиталей были скорректированы на 1.2 eV, т.е. на величину энергии поляризации среды в конденсированном состоянии для случая полупроводниковых органических пленок [29]. С учетом этих литературных данных максимумы ТССПТ Р1-Р5 в пленках фенолфталеина, расположенные в энергетическом диапазоне от 5 до 8 eV выше $E_{\rm F}$ (рис. 4), можно связать с границами зон π^* электронных состояний.

Формирование потенциального барьера в процессе осаждения покрытия фенолфталеина на поверхность слоя ZnO исследовали путем регистрации энергетического положения первичного TCS-максимума. Так, с использованием результатов калибровки TCS-инструмента на известных поверхностях можно установить изменения значения $E_{\rm vac}$ исследуемой поверхности относительно $E_{\rm F}$. Известно, что значение работы выхода поверхности атомно-чистого Au составляет 5.2 eV, а поверхности НОРС — примерно 4.6 eV [24]. Погрешность определения значений $E_{\rm vac}-E_{\rm F}$ составляет 0.1 eV вследствие разброса энергий электронов в тестирующем



Рис. 4. ТССПТ в процессе осаждения пленок фенолфталеина на поверхность ZnO, сформированную методом ALD. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину органического покрытия от 0 до 8 nm. Указаны максимумы P_1-P_5 , характерные для пленок фенолфталеина. Вертикальные пунктирные линии показаны для удобства сравнения положений максимумов.

пучке. Значения работы выхода поверхности ZnO, сформированной методом ALD, составили 4.2±0.1 eV. Это значение примерно на 0.5 eV меньше значения работы выхода поверхности ZnO (000-1), что было установлено нами в работе [14]. Это различие обусловлено различной структурой поверхностей, а также различием в содержании атомов кислорода в приповерхностной области. В нескольких работах сообщалось, что различная кристаллическая ориентация поверхности оксидов металлов а также деградация поверхности, включающая в себя доокисление, приводит к изменениям поверхностного изгиба зон и выравнивания энергетических уровней на границе с органической пленкой [10,15,30]. Так, на поверхности ZnO (000-1) было установлено преобладание содержания атомов Zn [14], а на поверхности слоя ZnO, сформированного методом ALD, в этой работе установлено преобладание содержания атомов О. В результате осаждения пленки фенолфталеина обнаружено незначительное снижение работы выхода, на 0.1 eV. Таким образом, значения работы выхода пленок фенолфталеина составили $4.1 \pm 0.1 \, \text{eV}$. Эти значения на 0.1-0.2 eV меньше значений работы выхода пленок дифенилфталида, установленных нами ранее [14]. Таким образом, введение гидроксильных функциональных групп в молекулы дифенилфталида (рис. 1) привело к снижению значений работы выхода на 0.1–0.2 eV.

4. Заключение

Методом термического вакуумного осаждения на поверхность ZnO, приготовленную с помощью методики ALD, сформированы пленки молекул фенолфталеина. XPS-диагностика атомного состава образцов ZnO, сформированных методом ALD, показала преобладание содержания атомов О на 5-10%, по сравнению с содержанием атомов Zn. XRD-дифрактограмма сформированных слоев ZnO продемонстрировала рефлексы, характерные для ZnO типа Вюрцита (Wurtzite). Методом TCS установлено изменение структуры максимумов незаполненных электронных состояний в энергетическом диапазоне от 5 до $20 \, \text{eV}$ выше E_{F} в процессе формирования органического покрытия фенолфталеина толщиной до 8 nm. Максимумы ТССП-пленок фенолфталеина, расположенные в энергетическом диапазоне от 5 до 8 eV выше $E_{\rm F}$ обусловлены границами зон π^* электронных состояний. Значения работы выхода, поверхности ZnO, сформированной методом ALD, составили $4.2 \pm 0.1 \, \text{eV}$. Осаждение пленки фенолфталеина привело к снижению работы выхода поверхности на 0.1 eV.

Финансирование работы

ТСЅ-исследования пленок фенолфталеина выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-13-00021, https://rscf.ru/project/19-13-00021/. Исследования слоев ZnO выполнены при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026). XPS-измерения выполнены при финансовой поддержке СПбГУ (проект № 93021679) с использованием в работе оборудования Научного парка СПбГУ "Физические методы исследования поверхности", "Инновационные технологии композитных наноматериалов", "Рентгенодифракционные методы исследования".

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneck. Synth. Met. 67, 329 (1994).
- [2] А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, Р.М. Гадиев, Д.В. Никитина. ФТТ 61, 581 (2019).
- [3] A.N. Aleshin, P.S. Krylov, A.S. Berestennikov, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, V.V. Kondratiev, S.N. Eliseeva. Synth. Met. 217, 7 (2016).
- [4] П.С. Крылов, А.С. Берестенников, С.А. Фефелов, А.С. Комолов, А.Н. Алешин. ФТТ 58, 2476 (2016).
- [5] N.L. Asfandiarov, A. Modelli, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakhmeev, M.M. Tayupov, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina. J. Chem. Phys. 151, 134302 (2019).

- [6] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A.N. Lachinov, V.A. Kraikin, A. Modelli. J. Chem. Phys. 142, 174308 (2015).
- [7] A.Y. Sosorev, M.K. Nuraliev, E.V. Feldman, D.R. Maslennikov, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, N.M. Surin, M.S. Kazantsev, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk. Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 11578 (2019).
- [8] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, V.S. Sobolev, A.V. Koroleva, S.A. Pshenichnyuk, N.L. Asfandiarov, A. Modelli, B. Handke, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko. J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 235, 40 (2019).
- [9] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. Appl. Surf. Sci. 256, 2419 (2010).
- [10] M. Krzywiecki, L. Grzadziel, A. Sarfraz, D. Iqbal, A. Szwajca, A. Erbe. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 10004 (2015).
- [11] A.S. Komolov, P.J. Moeller. Appl. Surf. Sci. 212, 497 (2003).
- [12] И.А. Аверин, И.А. Пронин, Н.Д. Якушова, А.А. Карманов, Е.А. Алимова, С.Е. Игошина, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ЖТФ 89, 1917 (2019).
- [13] O. Dimitriev, M. Fahlman, S. Braun. Mater. Chem. Phys. 205, 102 (2018).
- [14] A. Komolov, P.J. Moeller, J. Mortensen, S. Komolov, E. Lazneva. Surf. Sci. 586, 129 (2005).
- [15] O.T. Hofmann, P. Rinke. Adv. Electron. Mater. 3, 1600373 (2017).
- [16] T.N. Walter, S. Lee, X. Zhang, M. Chubarov, J.M. Redwing, T.N. Jackson, S.E. Mohney. Appl. Surf. Sci. 480, 43 (2019).
- [17] H. Frankenstein, C.Z. Leng, M.D. Losego, G.L. Frey. Organic Electron. 64, 37 (2019).
- [18] S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, N.L. Asfandiarov, E.F. Lazneva, A.S. Komolov. J. Chem. Phys. 151, 214309 (2019).
- [19] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Н.Б. Герасимова, В.С. Соболев, С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, В.А. Крайкин, В. Handke. ФТТ 61, 1960 (2019).
- [20] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.И. Романычев. ФТТ 58, 1398 (2016).
- [21] F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. J. Chastain. 2nd ed. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics)(1992).
- [22] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. J. Phys. Chem. C 117, 24, 12633 (2013).
- [23] A.S. Komolov, P.J. Moeller. Appl. Surf. Sci. 244, 573 (2005).
- [24] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn. Mater. Sci. Eng. R 64, 1 (2009).
- [25] I. Bartos. Progr. Surf. Sci. 59, 197 (1998).
- [26] A.S. Komolov, K. Schaumburg, P.J. Moeller, V.V. Monakhov. Appl. Surf. Sci. 142, 591 (1999).
- [27] A.S. Komolov, Y.M. Zhukov, E.F. Lazneva, A.N. Aleshin, S.A. Pshenichnuk, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin. Mater. Des. **113**, 319 (2017).
- [28] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, А.В. Барамыгин, В.С. Соболев, С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, В.А. Крайкин, В. Handke. ФТТ 62, 1116 (2020).
- [29] I.G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Bredas. Chem. Phys. Lett. 317, 444 (2000).
- [30] S. Rangan, C. Ruggieri, R. Bartynski, J.I. Martinez, F. Flores, J. Ortega, J. Phys. Chem. B 122, 534 (2018).

Редактор Д.В. Жуманов