

06

## Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

© С.С. Налимова,<sup>1</sup> З.В. Шомахов,<sup>2</sup> В.А. Мошников,<sup>1</sup> А.А. Бобков,<sup>1</sup> А.А. Рябко,<sup>1</sup> З.Х. Калажоков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 360004 Нальчик, Россия  
e-mail: sskarpova@list.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2019 г.

В окончательной редакции 19 января 2020 г.

Принято к публикации 27 января 2020 г.

Рассмотрены особенности формирования наноструктур станната цинка, представляющих интерес для сенсорики, солнечной энергетики и проводящей прозрачной электроники. Образцы получены гидротермальным методом с использованием наностержней оксида цинка в качестве шаблона при вариации времени синтеза и исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что данный метод может быть использован для анализа особенностей образования станната цинка.

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оксид цинка, станнат цинка, гидротермальный синтез.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19

### Введение

Полупроводниковые адсорбционные датчики в течение многих лет широко используются при решении различных научно-технических задач [1,2]. В настоящее время интенсивно развивается несколько направлений создания газочувствительных сенсоров. Одним из направлений является создание сенсоров с низкими значениями рабочей температуры [3–5]. При этом активно анализируются возможности замены нагревателей источниками оптического излучения [6]. Другим направлением является повышение селективности путем создания мультисенсорных систем [7]. Также для увеличения селективности газовых сенсоров используется создание перколяционных кластеров, возникающих на границах зерен оксидов металлов при изменении состава поверхностных фаз [8,9].

Усовершенствование методов оценки кислотно-основных свойств поверхностных адсорбционных центров способствовало развитию материаловедения многокомпонентных систем, в которых в непосредственной близости находятся адсорбционные центры для анализируемого газа, и центры десорбции, в которых после каталитической реакции происходит сублимация продуктов [10]. Развитие этого направления перспективно для улучшения быстродействия сенсоров [11].

Как новый материал для сенсорики, солнечной энергетики и проводящей прозрачной электроники интерес представляет станнат цинка [12–15]. Получение станната цинка осложняется тем, что помимо  $ZnSnO_3$  может образовываться  $Zn_2SnO_4$ , а также возможно протекание реакций распада с образованием гетерогенной системы. В наноструктурированном варианте было показано, что

при использовании реакции замещения при взаимодействии наностержней  $ZnO$  со станнатом калия может происходить образование нанопроводов станната цинка [16], однако изменение температурно-временных режимов или pH-среды может приводить к разрушению предварительно созданной системы наностержней  $ZnO$ . В настоящее время ощущается острая необходимость развития методик эффективного контроля взаимодействия предварительно сформированной системы нанобъектов  $ZnO$  с прекурсорами, обеспечивающими протекание реакции замещения, и управления значением pH-среды. Кроме концентрации взаимодействующих материалов значительную роль будут играть температурно-временные режимы проведения реакции.

Нами для контроля процессов, протекающих в таких сложных системах, в качестве физического метода была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Ранее была показана эффективность использования данного метода для анализа влияния содержания кислорода в различных связанных состояниях на поверхности бинарных и смешанных оксидов на их чувствительность к парам этанола [17]. Целью настоящей работы является доказательный анализ необходимости и достаточности использования РФЭС для контроля получения наноструктурированных слоев станната цинка.

### Эксперимент

В качестве исходных материалов были взяты слои, состоящие из ограненных наностержней  $ZnO$ , полученных низкотемпературным (85°C) гидротермальным

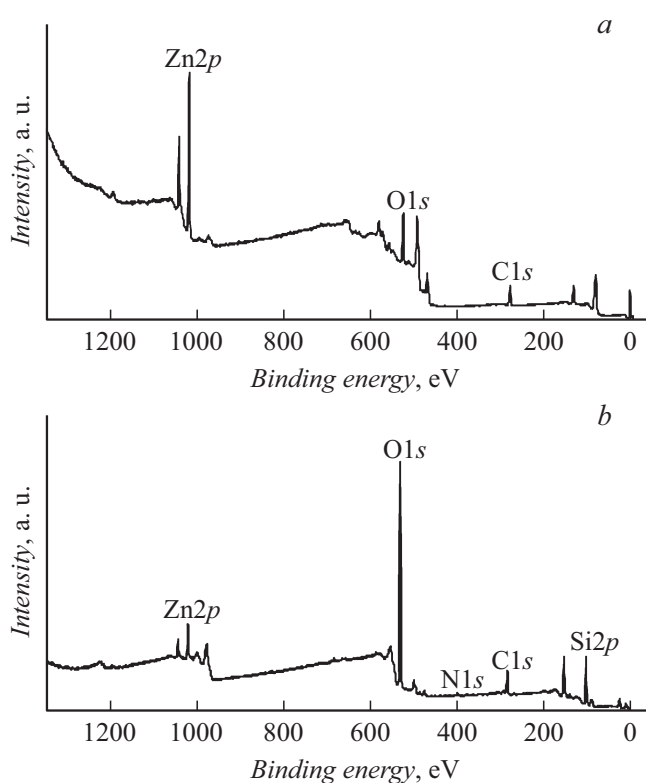


Рис. 1. Обзорные спектры образцов: *a* — исходные наностержни, *b* — образец, синтезированный в течение 3 h.

методом на кремниевой подложке с использованием затравочного слоя, сформированного с помощью метода ультразвукового спрей-пиролиза. Низкотемпературный гидротермальный синтез проводился с использованием водного раствора гексаметилентетрамина и нитрата цинка с эквимольными концентрациями 0.025 mol/l, а также с добавлением аммиачной воды и полиэтиленimina для подавления нуклеации. Образцы наностержней оксида цинка на кремниевой подложке помещали в водно-спиртовой раствор тригидрата стannата калия  $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$  и мочевины  $CH_4N_2O$ . Синтез проводили в автоклаве при 170°C при вариации времени синтеза и концентрации прекурсоров. Реакция взаимодействия оксидов цинка с солями олова и образование стannата цинка может приводить к формированию различных гетерофазных структур.

Экспериментальные спектры синтезированных композитных образцов и исходных наностержней оксида цинка были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США). Обзорные спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 eV. Спектры отдельных элементов были сняты с целью более точного определения положения пиков. Проведена деконволюция (разложение) спектров остовных уровней кислорода.

## Результаты и обсуждение

Первый тестовый анализ состоял из энергетических спектров исходных наностержней ZnO. Как видно из обзорного спектра (рис. 1, *a*), на поверхности наностержней присутствуют цинк, кислород и углерод. Наличие пиков углерода во всех образцах свидетельствует об адсорбции на их поверхности углеводородов из окружающей атмосферы. Положения пиков на спектре остовного уровня цинка (1022.3 и 1045.3 eV) соответствуют заряженному состоянию  $Zn^{2+}$  [18]. Пики на спектре остовного уровня кислорода (рис. 2, *a*) соответствуют кислороду кристаллической решетки (530.8 eV) и кислороду поверхностных гидроксильных групп (532.8 eV) [17].

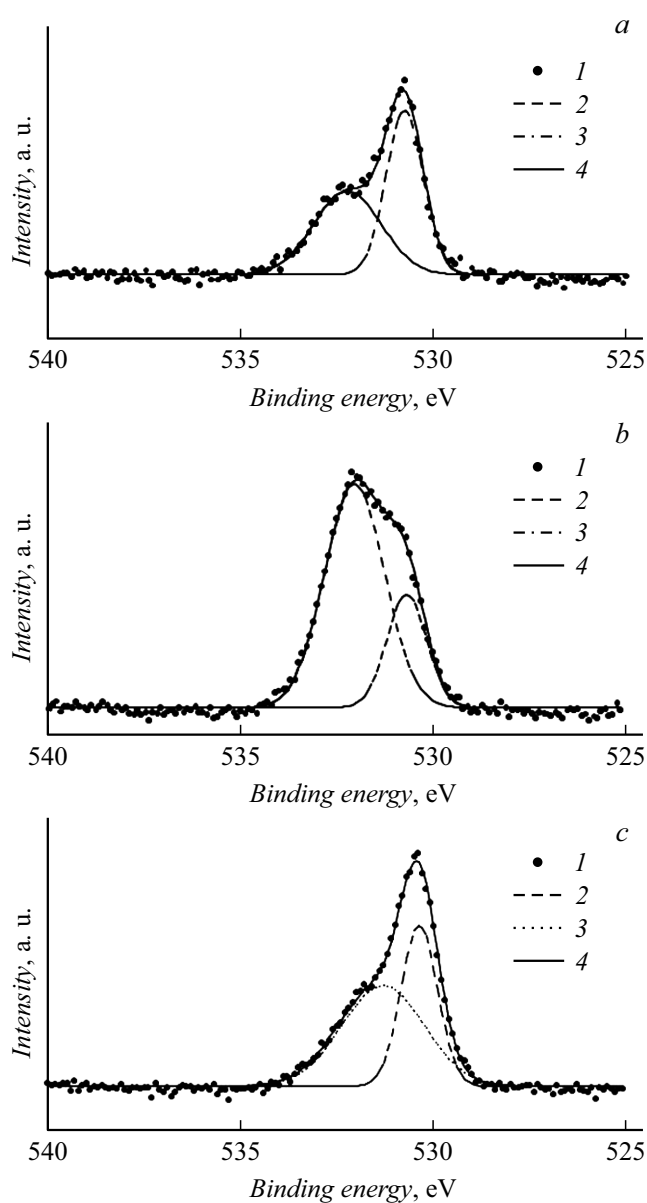
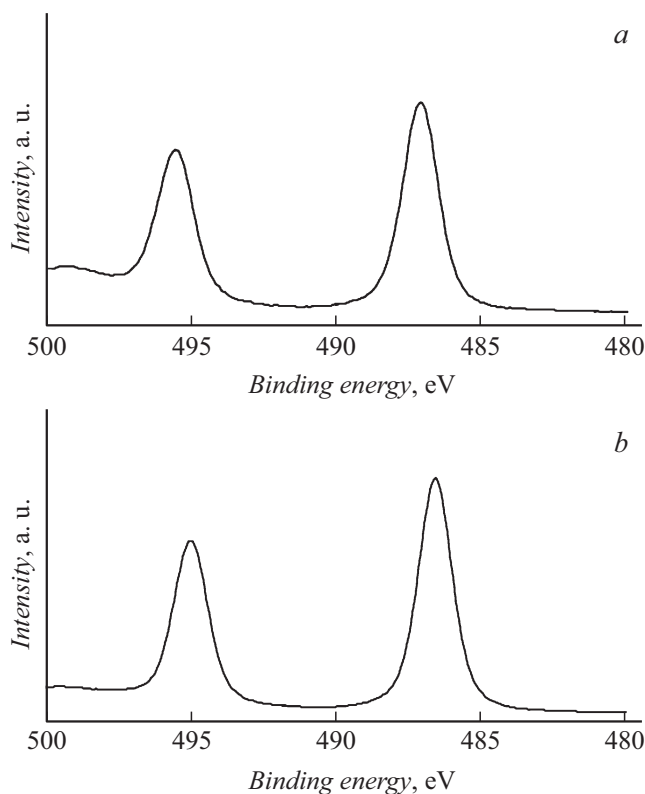


Рис. 2. Спектры остовного уровня кислорода: *a* — исходные наностержни, *b* — образец, синтезированный в течение 30 min, *c* — образец, синтезированный в течение 1 h.



**Рис. 3.** Спектры остоного уровня олова: *a* — образец, синтезированный в течение 30 min, *b* — образец, синтезированный в течение 1 h.

Второй пример относится к проведению синтеза в течение 30 min и иллюстрирует моменты, когда процесс замещения практически не происходил. Положение пиков на спектре остоного уровня цинка остается неизменным по сравнению с исходными наностержнями. Наблюдается сдвиг пиков, соответствующих кислороду в форме  $O^{2-}$  и кислороду, входящему в состав поверхностных гидроксильных групп, в сторону меньших энергий связи на 0.1 и 0.3 eV соответственно (рис. 2, *b*). Пики на спектре остоного уровня олова (495.6 и 487.2 eV), представленном на рис. 3, *a*, соответствуют  $Sn^{2+}$ . Присутствие производных SnO в спектре Sn 3d5/2 объясняют кислородными вакансиями в кристаллической решетке и уменьшенной концентрацией кислорода на поверхности, более отчетливо проявляющимися после отжига, что приводит к увеличению соотношения интенсивностей пиков SnO и SnO<sub>2</sub> после отжига (450°C в вакууме) [19].

Об успешном замещении атомов цинка в наностержнях в процессе гидротермального синтеза в течение 1 h можно судить по сдвигам энергии связи цинка и кислорода. На спектре остоного уровня цинка наблюдается сдвиг пика в на 0.3 eV (Zn 2p 1/2) и 0.4 eV (Zn 2p 3/2) в сторону меньших энергий связи по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Наблюдается сдвиг пика кислорода кристаллической решетки и кислорода

поверхностных гидроксильных групп на 0.4 и 0.8 eV в сторону меньших энергий соответственно (рис. 2, *c*). Энергия связи пиков на спектре остоного уровня олова (486.6 и 495 eV), представленном на рис. 3, *b*, соответствует  $Sn^{4+}$  [19], положение пиков сдвинуто на 0.6 eV в сторону меньших энергий связи по сравнению с образцом, синтезированным в течение 30 min.

Пример анализа спектров четвертого образца иллюстрирует растворение оксидов и разрушение структуры наностержней, происходящее при синтезе в течение 3 h. Анализ процентного соотношения элементов по данным обзорного спектра показал, что содержание цинка составляет 1.98%. Пиков, соответствующих олову, на спектре не наблюдается. Также в отличие от остальных образцов отчетливо прослеживается пик от кремниевой подложки (27.47%), а также азот (2.05%), образующийся вследствие разложения мочевины.

## Заключение

Таким образом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия может эффективно использоваться для контроля и разработки условий оптимизации получения сложных смешанных оксидов в тонкопленочном исполнении для целей современной солнечной энергетики, сенсорики и катализа.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-20239).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Gopel W., Hesse J., Zemel J.N. In: Sensors: A Comprehensive Survey / Ed. by Gopel W. VCH, Weinheim. 1991.
- [2] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [3] Kononova I.E., Vorobiev D.M., Dimitrov D.Tz., Georgieva A.Ts., Moshnikov V.A. // Bulg. Chem. Commun. 2016. Vol. 48. N 2. P. 225–231.
- [4] Burmistrov I.N., Varezchnikov A.S., Musatov V.Y., Lashkov A.V., Gorokhovskiy A.V., Yudincheva T.I., Sysoev V.V. // IEEE SENSORS — Proceedings. 2015. Vol. 14. P. 7370586.
- [5] Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.V., Marchevskiy A.V., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Gaskov A.M. // Thin Solid Films. 2016. Vol. 618. P. 253–262.
- [6] Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М., Овсянников С.В., Багноков К.Н. // Вестник Воронежского гос. тех. ун-та. 2013. Т. 9. № 6–1. С. 95–98.

- [7] Fedorov F., Vasilkov M., Lashkov A., Varezchnikov A., Fuchs D., Kübel C., Bruns M., Sommer M., Sysoev V. // *Sci. Reports*. 2017. Vol. 7. P. 9732.
- [8] Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N. // *Sens. Act. B*. 1992. P. 197–203.
- [9] Rumyantseva M.N., Labeau M., Delabouglice G., Ryabova L.I., Kutsenok I., Gaskov A.M. // *J. Mater. Chem*. 1997. Vol. 7. N 9. P. 1785–1790.
- [10] Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
- [11] Божинова А.С., Канева Н.В., Кононова И.Е., Налимова С.С., Сюлейман Ш.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. // *ФТП*. 2013. Т. 47. Вып. 12. С. 1662–1666. [Bozhinova A.S., Kaneva N.V., Syuleiman S.A., Papazova K.I., Dimitrov D.T., Kononova I.E., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Terukov E.I. // *Semiconductors*. 2013. Vol. 47. N 12. P. 1636–1640.]
- [12] Baruah S., Dutta J. // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2011. Vol. 12. N 1. P. 013004.
- [13] Ko J.H., Kim I.H., Kim D., Lee K.S., Lee T.S., Cheong B., Kim W.M. // *Appl. Surf. Sci*. 2007. Vol. 253. N 18. P. 7398–7403.
- [14] Patil L.A., Pathan I.G., Suryawanshi D.N., Bari A.R., Rane D.S. // *Proced. Mater. Sci*. 2014. Vol. 6. P. 1557–1565.
- [15] Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. // *ФХС*. 2019. Т. 45. № 4. С. 311–325.
- [16] Men H., Gao P., Zhou B., Chen Y., Zhu C., Xiao G., Wang L., Zhang M. // *Chem. Commun*. 2010. Vol. 46. P. 7581–7583.
- [17] Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. // *ФТП*. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1022–1026. [Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Maksimov A.I., Mjakin S.V., Kazantseva N.E. // *Semiconductors*. Vol. 47. N 8. P. 1022–1026.]
- [18] Duan J.-F., Hou S.-C., Chen S.-G., Duan H.-G. // *Mater. Lett*. 2014. Vol. 122. P. 261–264.
- [19] Jain V.K., Kumar P., Kumar M., Jain P., Bhandari D., Vijay Y.K. // *J. Alloy. Compd*. 2011. Vol. 509. P. 3541–3546.