УДК 621.382

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ШЕНТРОВ ZnO ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ОЛОВОМ

© 2023 г. З. В. Шомахов^{*a*, *, С. С. Налимова^{*b*, **, В. М. Кондратьев^{*c*, *d*}, А. И. Максимов^{*b*}, А. А. Рябко^{*e*}, В. А. Мошников^{*b*}, О. А. Молоканов^{*a*}}}

^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, 197022 Россия ^cСанкт-Петербург, 194021 Россия ^dМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия ^eФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: shozamir@yandex.ru **e-mail: sskarpova@list.ru Поступила в редакцию 15.12.2022 г. После доработки 17.02.2023 г.

В настоящее время актуальной задачей является разработка наноструктур тройной оксидной системы Zn–Sn–O, представляющих практический интерес для различных областей, включая газовые сенсоры и фотокатализаторы, литий-ионные аккумуляторы, солнечные элементы. Наностержни станната цинка были синтезированы при гидротермальной обработке в растворе станната калия и карбамида предварительно полученных наностержней оксида цинка. С помощью методов растровой электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов установлено, что полученные образцы имеют структуру Zn_2SnO_4 , а их геометрические размеры по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка не изменяются. Диаметр полученных структур составляет около 300 нм, а длина порядка 2 мкм. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в результате гидротермальной обработки структура поверхности изменяется, атомы олова встраиваются в кристаллическую структуру оксида цинка. Исследование газочувствительных свойств слоев Zn_2SnO_4 показало, что они более эффективны при детектировании паров изопропилового спирта по сравнению с исходным наностержнями оксида цинка. Слои Zn_2SnO_4 позволяют детектировать пары изопропилового спирта уже при температурах порядка 150°С. Сенсорный сигнал по отношению к 1000 млн⁻¹ C₃H₇OH составляет 3.79.

Ключевые слова: станнат цинка, Zn₂SnO₄, гидротермальный синтез, наностержни, наноструктуры, газовые сенсоры, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический сдвиг, оксид цинка, пары изопропилового спирта.

DOI: 10.31857/S1028096023080137, EDN: OADAEC

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в наноматериаловедении все большую роль играет направление, которое называют атомно-молекулярным дизайном и наноархитектоникой. Сущность направления заключается в разработке новых физико-химических методов контроля морфологии поверхности и изменения энергетики адсорбционных поверхностных центров для создания новых функциональных материалов. Традиционное физико-химическое направление заключается в том, что "термодинамические, кинетические условия получения и обработки материалов обеспечивают заданный состав и, соответственно, предопределяют функциональные свойства материалов" [1]. С развитием наноматериалов классическое определение потребовало дополнительной коррекции, так как свойства нанообъектов зависят от их размеров, формы, а также от свойств лигандов и границ раздела.

Большое распространение получили методы анализа кислотно-основных свойств (метод Та-

набе) для определения энергетики поверхностных адсорбционных центров [2, 3]. Для достоверности результатов передовые научные школы привлекают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для оценки перераспределения электронной плотности.

Одними из наиболее интересных материалов, активно изучаемых в разных странах, являются наноструктурированные тройные оксидные системы Zn-Sn-O. Такие материалы применяются в различных областях, так как обладают высокой электропроводностью и подвижностью электронов, малым коэффициентом поглошения света в видимой области. В сложных тройных оксидах, таких как станнат кадмия (Cd₂SnO₄), станнат цинка (Zn_2SnO_4) и титанат цинка ($ZnTiO_3$), могут образовываться дополнительные фазы, а также большую роль могут играть гетероконтакты между функциональными материалами. Zn₂SnO₄ является перспективным материалом с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ, он также обладает хорошей химической и термической стабильностью. Станнат цинка может использоваться как прозрачный проводящий оксид [4], в качестве фотоэлектродов в сенсибилизированных красителями солнечных элементах [5], анодов для литий-ионных аккумуляторов [6], сенсоров [7] и фотокатализаторов [8].

Существует метастабильный ZnSnO₃ с гранецентрированной решеткой перовскита и стабильный Zn_2SnO_4 с кубической структурой шпинели [9]. При кристаллизации в твердотельной реакции метастабильный станнат (метастаннат) можно получить термической диссоциацией гидроксистанната цинка при температурах в диапазоне от 300 до 500°С. Метастаннат распадается на стабильный ортостаннат цинка при нагревании выше 600°С и проявляет как диамагнитные, так и полупроводниковые свойства. Известны различные методы получения Zn₂SnO₄, например, высокотемпературная твердотельная реакция, механическое измельчение, термическое испарение, соосаждение, золь-гель синтез и гидротермальный метод [10]. Среди всех перечисленных способов гидротермальный метод выделятся простотой реализации, экономической эффективностью, возможностью массового производства и экологичностью.

Полые кубические нанокристаллы Zn_2SnO_4 , полученные гидротермальным методом, могут детектировать ацетон на уровне 175 млрд⁻¹ при рабочей температуре 450°C [11]. Иерархические 3D структуры Zn_2SnO_4 в форме цветов позволяют определять пары этанола при 380°C [12]. В [13] синтезированы 2D листы $ZnSnO_3$, которые могут быть использованы для создания сенсора формальдегида, работающего при температуре 100°C. Таким образом, разработка наноструктур тройной оксидной системы Zn–Sn–O представляет интерес для создания сенсоров в детектировании различных газов. Большое значение имеет дальнейшее усовершенствование газочувствительных свойств. Целью настоящей работы было исследование механизмов формирования, структуры и сенсорных свойств наноструктур системы Zn– Sn–O, полученных в результате модифицирования наностержней оксида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения образца системы Zn-Sn-O (ZTO) наностержни оксида цинка, полученные гидротермальным способом по методике [14-17], подвергали дополнительной гидротермальной обработке в водно-спиртовом растворе тригидрата станната калия K_2 SnO₃ · 3H₂O и карбамида (NH₂)₂CO концентрацией 0.005 и 0.155 моль/л соответственно. Гидротермальный процесс проводили в автоклаве при 170°С в течение 30 мин. Исследования условий синтеза [18, 19] показали, что в данных условиях изменяется химический состав наностержней без разрушения их одномерной структуры. После этого полученные образцы отжигали при 500°С в течение 30 мин. Заключительным этапом был процесс сушки с последующим отжигом в течение 15 мин при температуре 500°С. Образцы были синтезированы на подложках кремния и сенсорной платформе, представляющей собой керамическую подложку с встречно-штыревыми золотыми измерительными электродами.

Структура и фазовый состав образца тройной оксидной системы Zn-Sn-O были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции обратно рассеянных электронов. В работе использовали микроскоп Zeiss Supra 25 (Zeiss, Германия), позволяющий проводить исследования методами рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Химический состав поверхности был проанализирован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. 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 энергии связи 0-1350 эВ. Спектры отдельных элементов были сняты с целью более точного определения положения пиков.

Сенсорные свойства были протестированы при воздействии паров изопропилового спирта при различных температурах детектирования на специально разработанном лабораторном стенде [20, 21]. Величину сенсорного сигнала определяли как отношение сопротивления оксидного слоя в атмосфере воздуха к его сопротивлению в присутствии паров изопропилового спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено РЭМ-изображение образца ZTO, полученного по описанной методике. Установлено, что образец представляет собой неупорядоченный массив одномерных нанообъектов диаметром ~300 нм и длиной ~2 мкм. Исследование образца ZTO методом дифракции обратно рассеянных электронов показало, что в результате гидротермальной обработки наностержней оксида цинка формируется соединение Zn_2SnO_4 (рис. 2).

На рис. 3 показаны обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры наностержней оксида цинка до гидротермальной обработки и образца тройной оксидной системы Zn–Sn–O. На поверхности образца ZTO наблюдаются элементы Zn, Sn, O и C, а на поверхности исходных наностержней оксида цинка – Zn, O и C. Наличие пиков углерода связано с адсорбцией углеводородов на поверхности образцов.

Установлены закономерности изменения энергетики поверхностных адсорбционных центров. Основные результаты сводятся к следующему. Проанализированы спектры остовных уровней кислорода, цинка и олова. Проведено сравнение положения пиков цинка и кислорода в образцах ZTO и ZnO. Результаты представлены на рис. 4. В случае наностержней оксида цинка пики уровня Zn2p наблюдаются при 1021.2 эВ (Zn2p_{3/2}) и 1044.3 эВ (Zn2 $p_{1/2}$), что соответствует заряженному состоянию Zn²⁺ [22]. В случае образца ZTO положения пиков уровня Zn2p наблюдаются при большей относительно структуры ZnO энергии связи (1021.7 и 1045 эВ для подуровней Zn2p_{3/2} и $Zn2p_{1/2}$ соответственно). Эти значения энергии связи также соответствуют состоянию Zn²⁺. В оксиде цинка в пик кислорода O1s вносят вклад две составляющие: кислород кристаллической решетки с энергией связи 529.6 эВ и адсорбированный на поверхности кислород с энергией связи 531 эВ [23]. На поверхности образца ZTO также имеют место эти две формы кислорода: кислород кристаллической решетки имеет энергию связи 530.3 эВ, а адсорбированный кислород — 531.9 эВ. Относительно структуры оксида цинка пики кислорода также сдвинусь в сторону больших значений энергии связи. Пики уровня олова Sn3d на поверхности образца ZTO наблюдаются при 486.6 эВ (Sn3d_{5/2}) и 494.9 эВ (Sn3d_{3/2}). Такое положение пиков указывает на заряженное состояние Sn⁴⁺ [24].

Наблюдаемый в эксперименте положительный сдвиг спектров O1s, Zn2p и Sn3d образца ZTO



Рис. 1. РЭМ-изображение образца ZTO.



Рис. 2. Картина дифракции обратно рассеянных электронов в локальной области по линиям Кикучи.



Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ZTO (*1*) и ZnO (*2*).



Рис. 4. Спектры остовных уровней элементов образцов ZTO и ZnO: a - Ols (для образца ZTO: 1 -экспериментальный спектр, 2 -составляющая $O_{(a,c)}$, 3 -составляющая O^{2-} ; для образца ZnO: 4 -экспериментальный спектр, 5 -составляющая O^{2-} , 6 -составляющая $O_{(a,c)}$), 6 -Zn2p (1 -для образца ZTO, 2 -для образца ZnO), 8 -Sn3d для образца ZTO.

можно объяснить уменьшением плотности состояний внешних электронов вследствие замещения ионов Zn²⁺ в решетке ионами Sn⁴⁺ с большей электроотрицательностью (1.8 для Sn и 1.6 для Zn) [25].

В результате встраивания ионов Sn⁴⁺ в кристаллическую решетку и замещения ими ионов Zn²⁺ образуются связи Sn-O-Zn вместо исходных связей Zn–O–Zn. Электроотрицательность ионов Sn⁴⁺ (1.8) в связях Sn–O–Zn больше, чем электроотрицательность ионов Zn²⁺ (1.6) в Zn-O-Zn. Это способствует возможности переноса внешних электронов от ионов Zn^{2+} к ионам Sn^{4+} и уменьшает внешнюю электронную плотность ионов Zn²⁺. В результате энергия связи электронов на уровне Zn2p увеличилась после замещения ионами Sn⁴⁺ [26]. Также это приводит к увеличению энергии связи O1s и Sn3d. В рассмотренных процессах увеличивается количество адсорбированного кислорода, что может быть связано с появлением дополнительных кислородных вакансий в результате гидротермальной обработки

наностержней оксида цинка и образования соединения Zn_2SnO_4 .

Исследования газочувствительных свойств ZTO были проведены при двух температурах – 156 и 310°С – при воздействии паров изопропилового спирта концентрацией 257 и 1000 млн⁻¹. Установлено, что величина сенсорного сигнала при температуре 310°С по отношению к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта составляет 5.36, а к 257 млн⁻¹ изопропилового спирта – 1.17. При температуре детектирования 156°С сенсорный сигнал по отношению к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта составляет 3.79, а к 257 млн⁻¹ изопропилового спирта - 1.14. В случае образца исходных наностержней оксида цинка величина сенсорного сигнала к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта при 310°С равна 2.38. Изменение сопротивления при 156°С при попеременном воздействии воздуха и паров изопропилового спирта концентрацией 1000 млн⁻¹ представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что сопротивление восстанавливается до первоначального значения.



Рис. 5. Газочувствительная характеристика образца ZTO (156°C, 1000 млн⁻¹ C₃H₇OH). Цветом обозначены периоды подачи газа, без цвета — воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гидротермальная обработка наностержней оксида цинка и образование структуры Zn_2SnO_4 приводит к улучшению их сенсорных свойств. В результате исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при выбранных условиях синтеза происходит изменение структуры поверхностных слоев наностержней ZnO с образованием Zn_2SnO_4 . Разработанная методика синтеза может быть использована для получения газочувствительных слоев Zn_2SnO_4 , позволяющих эффективно детектировать органические соединения в воздухе.

БЛАГОДАРНОСТИ

В.М. Кондратьев выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку работы (Соглашение 075-03-2023-106 от 13.01.2023, проект FSMG-2021-0005).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.
- Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. 276 с.
- 3. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Санкт-Петербург: Лань, 2017. 284 с.

4. *Arora I., Kumar P.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 156316.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156316

- Deevi K., Reddy V.K., Reddy I. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128848. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128848
- https://doi.org/10.1010/j.matiet.2020.128848
- 6. Santhoshkumar P., Prasanna K., Jo Y.N., Kang S.H., Joe Y.C., Lee C.W. // Appl. Surf Sci. 2018. V. 449. P. 514.
 - https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.120
- Levkevich E.A., Maksimov A.I., Kirillova S.A., Nalimova S.S., Kondrat'ev V.M., Semenova A.A. // Proc. 2020 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus 2020. St. Petersburg and Moscow, 27–30 January, 2020. P. 984.

https://doi.org/10.1109/EIConRus49466.2020.9039451

- Jain S., Shah A.P., Shimpi N.G. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2020. V. 21. P. 100410. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100410
- Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 311. https://doi.org/10.1134/S0132665119040097
- Das P.P., Roy A., Devi P.S. // Trans. Indian Ceram. Soc. 2016. V. 75. P. 147. https://doi.org/10.1080/0371750X.2016.1228482
- Hanh N.H., Van Duy L., Hung C.M., Duy N.V., Heo Y.-W., Hieu N.V., Hoa N.D. // Sensors Actuators. A. 2020. V. 302. P. 111834. https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111834
- Chen C., Li G., Li J., Liu Y. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1857. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.09.136
- Wang D., Pu X., Yu X., Bao L., Cheng Y., Xu J., Han S., Ma Q., Wang X. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. P. 1074. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.167
- 14. Anikina M.A., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1851. P. 012010. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1851/1/012010
- Kondratev V.M., Bolshakov A.D., Nalimova S.S. // Proc. 2021 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2021. St. Petersburg, 26–29 January 2021. P. 1163. https://doi.org/10.1109/ElConRus51938.2021.9396573
- Рябко А.А., Максимов А.И., Вербицкий В.Н., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 11. С. 1251.
 - https://doi.org/10.21883/FTP.2020.11.50098.9480
- Bobkov A., Varezhnikov A., Plugin I., Fedorov F.S., Goffman V., Sysoev V., Moshnikov V., Trouillet V., Geckle U., Sommer M. // Sensors. 2019. V. 19. № 19. P. 4265. https://doi.org/10.3390/s19194265
- Налимова С.С., Шомахов З.В., Пунегова К.Н., Рябко А.А., Максимов А.И. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 910. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.910
- 19. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажоков З.Х. // Журн. тех-

нической физики. 2020. Т. 90. С. 1132. http://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19

 Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // Журн. технической физики. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 758.

https://doi.org/10.21883/JTF.2022.05.52382.314-21

- Nalimova S.S., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1697. P. 012128. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012128
- Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1022. https://doi.org/10.1134/S1063782613080095
- Nalimova S.S., Bobkov A.A., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kalazhokov Z.K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1658. P. 012034. http://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012034
- 24. Yan S., Yu Y., Zheng W., Cao Y. // Physica E. 2019. V. 106. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.10.011
- 25. Yan S., He Z., Zhou G., Yu Y., Cao T. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 130. P. 105818. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105818
- 26. Wang E., Yang W., Cao Y. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 20912. https://doi.org/10.1021/jp9041793

Changes in the Energy of Surface Adsorption Sites of ZnO Doped with Sn

Z. V. Shomakhov^{1, *}, S. S. Nalimova^{2, **}, V. M. Kondratev^{2, 4}, A. I. Maksimov², A. A. Ryabko⁵, V. A. Moshnikov², O. A. Molokanov¹

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia ²Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, 197022 Russia ³Alferov University, Saint-Petersburg, 194021 Russia ⁴Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia ⁵Ioffe Institute, Saint-Petersburg, 194021 Russia ^{*}e-mail: shozamir@yandex.ru **e-mail: sskarpoya@list.ru

Nowadays an important task is the development of nanostructures of Zn–Sn–O ternary oxide system, which are of practical interest for various fields, including gas sensors and photocatalysts, lithium-ion batteries, and solar cells. Zinc stannate nanowires were formed by hydrothermal treatment of preliminary synthesized zinc oxide nanowires in a solution of potassium stannate and carbamide. Using scanning electron microscopy and backscattered electron diffraction, the samples were found to have a Zn_2SnO_4 structure, and their geometric dimensions did not change compared to the initial zinc oxide nanowires. The diameter of the obtained structures is about 300 nm, and the length is about 2 μ m. According to X-ray photoelectron spectroscopy data, as a result of hydrothermal treatment, the surface structure changes, tin atoms are incorporated into the crystal structure of zinc oxide. A study of the gas-sensitive properties of the Zn_2SnO_4 layers have shown that they are more efficient in detecting isopropyl alcohol vapors at temperatures of about 150°C. The sensor signal with respect to 1000 ppm C_3H_7OH is 3.79.

Keywords: zinc stannate, Zn_2SnO_4 , hydrothermal synthesis, nanowires, nanostructures, gas sensors, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical shift, zinc oxide, isopropyl alcohol vapor.