

УДК 621.382

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ 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

^aКабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
Санкт-Петербург, 197022 Россия

^cСанкт-Петербургский академический университет им. Ж.И. Алферова,
Санкт-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.

Принята к публикации 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 стannата цинка были синтезированы при гидротермальной обработке в растворе стannата 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 Zn₂SnO₄, 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 Zn₂SnO₄ показало, что они более эффективны при детектировании паров изопропилового спирта по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Слои Zn₂SnO₄ позволяют детектировать пары изопропилового спирта уже при температурах порядка 150°C. Сенсорный сигнал по отношению к 1000 млн⁻¹ C₃H₇OH составляет 3.79.

Ключевые слова: стannат 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 поглощения света в видимой области. В сложных тройных оксидах, таких как станнат кадмия (Cd_2SnO_4), станнат цинка (Zn_2SnO_4) и титанат цинка (ZnTiO_3), могут образовываться дополнительные фазы, а также большую роль могут играть гетероконтакты между функциональными материалами. Zn_2SnO_4 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 сенсibilизированных красителями солнечных элементах [5], анодов для литий-ионных аккумуляторов [6], сенсоров [7] и фотокатализаторов [8].

Существует метастабильный ZnSnO_3 с гранцентрированной решеткой перовскита и стабильный Zn_2SnO_4 с кубической структурой шпинели [9]. При кристаллизации в твердотельной реакции метастабильный станнат (метастаннат) можно получить термической диссоциацией гидроксидантата цинка при температурах в диапазоне от 300 до 500°C. Метастаннат распадается на стабильный ортостаннат цинка при нагревании выше 600°C и проявляет как диамагнитные, так и полупроводниковые свойства. Известны различные методы получения Zn_2SnO_4 , например, высокотемпературная твердотельная реакция, механическое измельчение, золь-гель синтез и гидротермальный метод [10]. Среди всех перечисленных способов гидротермальный метод выделяется 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 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ концентрацией 0.005 и 0.155 моль/л соответственно. Гидротермальный процесс проводили в автоклаве при 170°C 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°C в течение 30 мин. Заключительным этапом был процесс сушки с последующим отжигом в течение 15 мин при температуре 500°C. 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 определя-

ли 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 наностержней 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 энергетика поверхностных адсорбционных центров. Основные результаты сводятся к следующему. Проанализированы спектры основных 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 $\text{Zn}2p$ наблюдаются при 1021.2 эВ ($\text{Zn}2p_{3/2}$) и 1044.3 эВ ($\text{Zn}2p_{1/2}$), что соответствует заряженному состоянию Zn^{2+} [22]. В случае образца ZTO положения пиков уровня $\text{Zn}2p$ наблюдаются при большей относительно структуры ZnO энергии связи (1021.7 и 1045 эВ для подуровней $\text{Zn}2p_{3/2}$ и $\text{Zn}2p_{1/2}$ соответственно). Эти значения энергии связи также соответствуют состоянию Zn^{2+} . В оксиде цинка в пик кислорода $\text{O}1s$ 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 сдвинулись в сторону больших значений энергии связи. Пики уровня олова $\text{Sn}3d$ на поверхности образца ZTO наблюдаются при 486.6 эВ ($\text{Sn}3d_{5/2}$) и 494.9 эВ ($\text{Sn}3d_{3/2}$). Такое положение пиков указывает на заряженное состояние Sn^{4+} [24].

Наблюдаемый в эксперименте положительный сдвиг спектров $\text{O}1s$, $\text{Zn}2p$ и $\text{Sn}3d$ образца ZTO

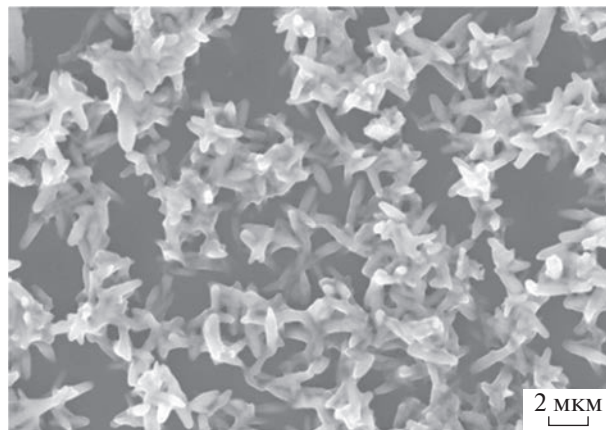


Рис. 1. РЭМ-изображение образца ZTO.

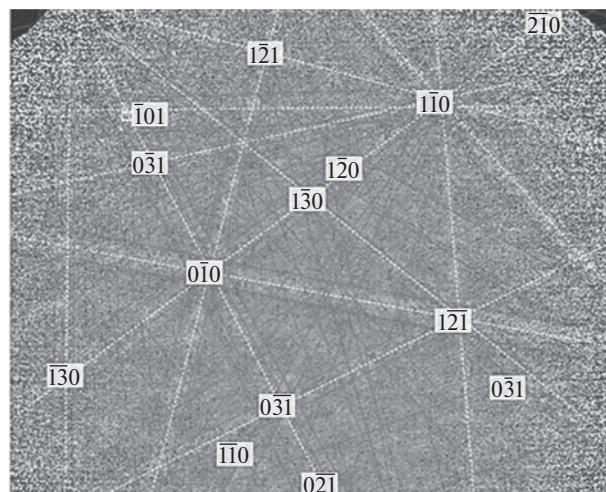


Рис. 2. Картина дифракции обратно рассеянных электронов в локальной области по линиям Кикучи.

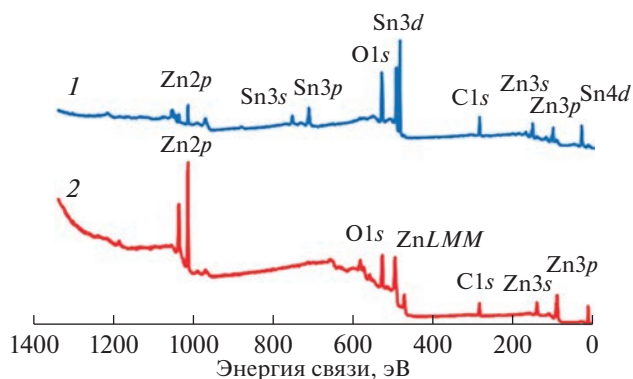


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ZTO (1) и ZnO (2).

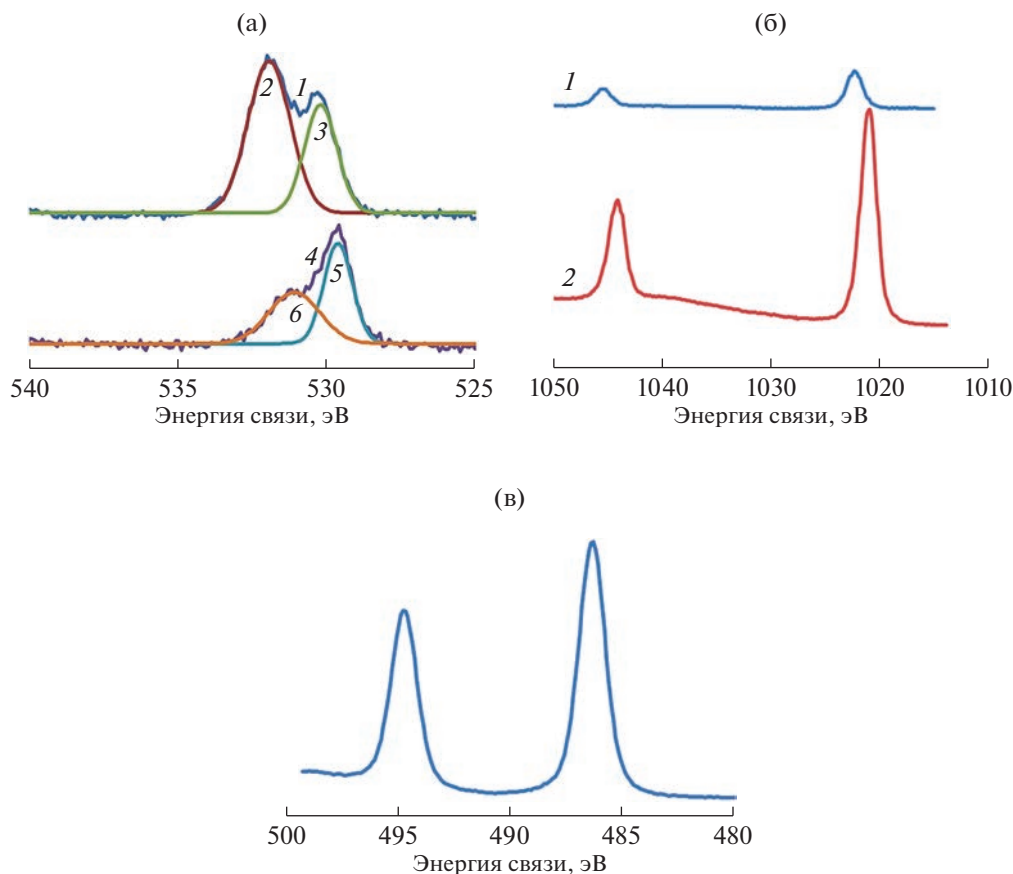


Рис. 4. Спектры основных уровней элементов образцов ZTO и ZnO: а – O1s (для образца ZTO: 1 – экспериментальный спектр, 2 – составляющая O_(адс), 3 – составляющая O²⁻; для образца ZnO: 4 – экспериментальный спектр, 5 – составляющая O²⁻, 6 – составляющая O_(адс)), б – Zn2p (1 – для образца ZTO, 2 – для образца ZnO), в – 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 Zn²⁺ к ионам Sn⁴⁺ 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 Zn₂SnO₄.

Исследования газочувствительных свойств ZTO были проведены при двух температурах – 156 и 310°C – при воздействии паров изопропилового спирта концентрацией 257 и 1000 млн⁻¹. Установлено, что величина сенсорного сигнала при температуре 310°C по отношению к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта составляет 5.36, а к 257 млн⁻¹ изопропилового спирта – 1.17. При температуре детектирования 156°C 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°C равна 2.38. Изменение сопротивления при 156°C 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.

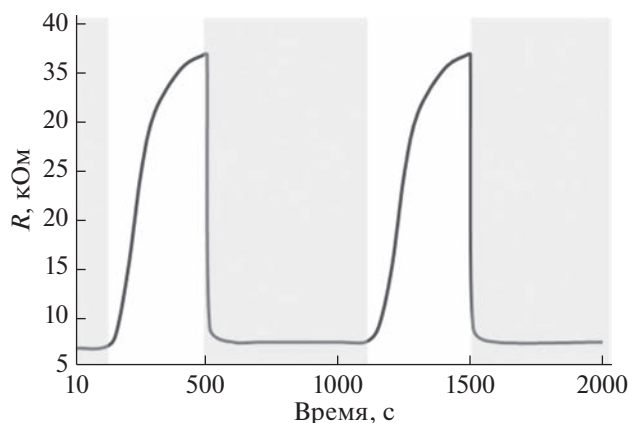


Рис. 5. Газочувствительная характеристика образца ЗТО (156°C , $1000 \text{ млн}^{-1} \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Цветом обозначены периоды подачи газа, без цвета — воздуха.

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., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. 276 с.
- Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Санкт-Петербург: Лань, 2017. 284 с.

- 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>
- 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, EICoN Rus 2020. St. Petersburg and Moscow, 27–30 January, 2020. P. 984.
<https://doi.org/10.1109/EICoN Rus49466.2020.9039451>
- Jain S., Shah A.P., Shimpi N.G. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2020. V. 21. P. 100410.
<https://doi.org/10.1016/j.nanos.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>
- 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>
- Kondrat'ev V.M., Bolshakov A.D., Nalimova S.S. // Proc. 2021 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EICoN Rus 2021. St. Petersburg, 26–29 January 2021. P. 1163.
<https://doi.org/10.1109/EICoN Rus51938.2021.9396573>
- 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., Varezchnikov 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/pcasenn/2021.13.910>
- Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.Х. // Журн. тех-

- нической физики. 2020. Т. 90. С. 1132.
<http://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19>
20. 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>
 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>
 22. 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>
 23. 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: sskarpova@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 Zn₂SnO₄ 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 μm. 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 Zn₂SnO₄ layers have shown that they are more efficient in detecting isopropyl alcohol vapors compared to the initial zinc oxide nanowires. Zn₂SnO₄ layers allow detecting isopropyl alcohol vapors at temperatures of about 150°C. The sensor signal with respect to 1000 ppm C₃H₇OH is 3.79.

Keywords: zinc stannate, Zn₂SnO₄, hydrothermal synthesis, nanowires, nanostructures, gas sensors, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical shift, zinc oxide, isopropyl alcohol vapor.