

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет (институт)
информационных технологий
и электроники
(наименование)

Направление подготовки

Магистерская программа

Кафедра
«Нано- и микроэлектроника»
(наименование)

11.04.04. «Электроника и
наноэлектроника»
(код и наименование)
Нано- и микроэлектроника
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской
фотоэлектронной спектроскопии

Студент 22ПДм1
номер группы

Булаев 30.06.24 Булаев Андрей Николаевич
подпись, дата ФИО полностью

Научный руководитель

д.т.н. доцент, заведующий кафедрой
должность, наименование организации

Пронин И.А.
подпись, дата 3.06.24 инициалы, фамилия

Рецензент

к.т.н., с.н.с. АО «НИИФИ»
должность, наименование организации

Тюрин М.В.
подпись, дата 6.06.2024 инициалы, фамилия

Нормоконтролер старший преподаватель
должность

Рыжова Т.Н.
подпись, дата 03.06.24 инициалы, фамилия

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.2024 № 10)

Заведующий кафедрой НимЭ

Пронин И.А.
подпись, дата 10.06.24 инициалы, фамилия

Работа защищена с оценкой отл. (протокол ГЭК от 25.06.24 № 4)

Секретарь ГЭК

Вольсков А.А.
подпись, дата 25.06.24 инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Работа изложена на 68 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 6 таблиц. Список использованных источников содержит 56 наименований, 3 приложения.

ПОЛУПРОВОДНИК, ОКСИД ЦИНКА, ОКСИД ОЛОВА, РФЭС, РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РАЗМОЛ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ, МЕТОД ИНДИКАТОРОВ ГАММЕТА, РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, ПОРОШОК, ТОНКАЯ ПЛЁНКА, АДсорбЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ.

Целью работы является исследование особенностей структуры поверхности плёночных и порошковых наноматериалов на основе полупроводниковых оксидов методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Задачи исследования:

- анализ литературы;
- исследование плёнок на основе оксида олова;
- исследование порошков оксида цинка;
- анализ спектров РФЭС и УФЭС;
- построение корреляционных зависимостей типа адсорбционных центров и условий синтеза материалов.

Объектом исследования являются плёнки и порошки на основе оксидов цинка и олова.

Предметом исследования являются поверхностные и объёмные свойства полупроводниковых материалов.

Актуальность проведенных исследований заключается в выявленных корреляциях между особенностями объемных и поверхностных свойств от режимов получения полупроводниковых оксидов данные материалы находят широкое применение в современных электронных устройствах, в том числе

носимые и эпидермальные приборы.

Их параметры контролируются такими свойствами материала как размер зерна, его форма, фрактальность, дефектность и другие.

Таким образом проведенные исследования имеют потенциал использования в современной нано и микроэлектронике.

В ходе работы проведены следующие исследования: методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлена зависимость стехиометрического соотношения между оловом и кислородом в тонких пленках $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$; методом ультрафиолетовой спектроскопии определено положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны; методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены доминирующие типы поверхностных дефектных состояний в порошках оксида цинка размолотых в атриторе.

Полученные результаты позволяют прогнозировать особенности и основные типы собственных точечных электрически активных дефектов которые являются определяющими в ряде функциональных свойств материалов, в первую очередь их газовую чувствительность.

Исследованные порошки оксида цинка полученные методом механического высокоэнергетического размола так же имеют потенциал использования в качестве фотокатализаторов показано что с увеличением продолжительности размола возрастает эффективная удельная площадь поверхности, что предопределяет рост активности. Тем не менее, возникновение дефектов стимулированных диспергированием может привести к ухудшению фотокаталитических свойств, прежде всего, за счет рекомбинации электронно-дырочных пар. В связи с этим все полученные в диссертационной работе результаты приобретают особую практическую значимость при оптимизации свойств фотокатализаторов и внедрение в промышленность.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: обзор метода.....	6
1.2 Интерпретация спектров.....	9
1.3 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия: обзор метода.	18
2Metalлооксидные материалы: исследование свойств	22
2.1 Оксид цинка – поверхностные и объёмные свойства	22
2.2 Свойства диоксида олова.....	30
2.3 Исследование свойств порошков оксида цинка.....	31
3 Исследование поверхности оксида цинка методами РФЭС и УФЭС	34
3.1 Исследование слоев диоксида олова	34
3.2 Исследование порошков оксида цинка	49
4 Анализ условий труда инженера исследователя в сфере физико-химических разработок	55
Заключение.....	58
Список использованных источников	59
Приложение А. Задание на ВКР магистра.....	65
Приложение Б. Заявление о проверке ВКР на оригинальность с использованием системы «АнтиплагиатВУЗ»	69
Приложение В. Протокол проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	71
Приложение Г. Презентация ВКР.....	74

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие электроники требует новых решений в области изготовления таких функциональных элементов как, газовые сенсоры, термо- и пьезоэлектрические модули, *TFT*-транзисторы, прозрачное проводящее покрытие и другие. Развитие этого направления связано с новыми материаловедческими подходами в области получения широкозонных оксидных материалов. Так, например, оксиды цинка и олова являются лучшими газочувствительными материалами для изготовления хеморезистивных сенсоров.

Оксид цинка, являясь типичным пьезоэлектриком может найти применение как для датчиков растяжения-сжатия так и генераторных модулей. Оксид олова легированный индием нашел применение как прозрачный проводящий материал для панелей солнечных элементов. Важной особенностью всех этих материалов является сильная зависимость параметров приборов и устройств на их основе от особенностей поверхности оксидов. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования на контроль поверхностных свойств материалов электронной техники.

Фотоэлектронная спектроскопия является основным методом исследования поверхности материалов поскольку в ней происходит регистрация электронов вышедших из тонкого приповерхностного слоя не превышающего по глубине 5 нанометров. В связи с этим в работе поставлена цель исследовать методами РФЭС и УФЭС оксиды цинка и олова полученные при различных технологических режимах синтеза.

Актуальность данных исследований, обусловлена необходимостью оптимизации свойств материалов электронной техники для различных промышленных применений в связи с этим в магистерской диссертации установлено корреляционные соотношения между рядом поверхностных свойств и режимами получения

1 Литературный обзор

1.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Обзор метода

Знание химического состава, структуры и интерфейса поверхности важно для понимания коррозионных свойств материалов в различных средах. Поскольку толщина поверхностного слоя, который участвует в ранней реакции поверхности с окружающей средой, составляет несколько нанометров, необходимы инструменты, способные исследовать наноразмерные поверхностные слои.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, *XPS*) является одним из наиболее предпочтительных инструментов, который обеспечивает химический состав поверхности материалов в пределах 10 нм, а также элементную информацию и чувствительность обнаружения 0,1 – 1 ат.% для всех элементов, кроме водорода и гелия, что делает его уникальным инструментом для определения характеристик поверхности, в частности оценки коррозии [1]. *XPS* — мощный инструмент для изучения поверхностных реакций в вакууме вплоть до монослоя. Изменение состава тонкой пленки (< 10 нм) по ее толщине можно анализировать с помощью РФЭС, изменяя угол вылета электронов с поверхности пленки или используя различные энергии возбуждающего рентгеновского излучения, не разрушая при этом материал. РФЭС позволяет исследовать пассивность пленок на поверхности и их разрушение в водной среде, их адгезию, массоперенос и явление селективного окисления. Этот метод сыграл решающую роль в понимании роли элементов хрома и молибдена в нержавеющей сталях и механизма пассивности. Ограничением РФЭС при анализе пленок толщиной > 10 нм являются такие артефакты, как преимущественное травление элементов, модификация степени окисления, ионное легирование и смешивание атомов во время ионно-лучевого распыления, которое используется для определения толщины пленки. В изолирующих образцах поверхностный заряд приводит к сдвигу пиков, уширению и асимметрии, что может привести к сложному или неточному анализу.

РФЭ-анализ пленок оксидов металлов на нержавеющей стали, алюминии, титане и их сплавах показал, что их повышенная коррозионная стойкость обусловлена прочно прилегающими к поверхности пассивными оксидными пленками Cr_2O_3 (и Fe_2O_3), Al_2O_3 , TiO_2 соответственно на их металлических подложках. Каждый из этих оксидов - TiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 - помимо аморфных фаз имеет по меньшей мере три различных полиморфных модификации. Диоксид титана существует в формах рутила, анатаза и брукита; Fe_2O_3 существует в формах гематита (α), маггемита (γ), ϵ , β Fe_2O_3 ; Al_2O_3 существует в формах α , γ , θ Al_2O_3 . Исследования влияния химического состава поверхности различных полиморфов на их коррозионные характеристики немногочисленны. Такие методы, как рентгеновская дифракция скользящего падения (*GIXRD*), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (*UPS*), лазерная рамановская спектроскопия (*LRS*) и т. д., используются для получения информации о фазовом составе поверхности [2,3]. Другими методами, подходящими для идентификации поверхностных кристаллических структур, являются дифракция быстрых электронов на отражение, дифракция низкоэнергетических электронов, дифракция фотоэлектронов и селективная зональная дифракция электронов [4]. Однако каждый из методов имеет свой набор недостатков и ограничений по применению. В работе Брисона и соавторов был предложен новый метод количественного анализа поверхностной фазы, основанный на валентной зоне *XPS* (*XPS-VB*) [5], который был далее развит в работе [6], подробности которого описаны в следующих разделах. Кроме того, РФЭС стал незаменимым инструментом для определения характеристик поверхности в различных областях исследований, таких как коррозия, катализ, адгезия, металлургия, полупроводники, биология, медицина, текстиль, материалы для хранения энергии, геология и т. д.

Характер поверхности материала определяет его коррозионное поведение. Коррозия — это ухудшение материала или его свойств из-за его взаимодействия с окружающей средой, которое может быть химическим,

электрохимическим или физическим по своей природе. Обычно природа этих взаимодействий на поверхности металла является электрохимической, когда реакции окисления и восстановления протекают одновременно на поверхности металла.

С термодинамической точки зрения любой металл считается находящимся в более высоком энергетическом состоянии, чем когда он находился в виде руды, преимущественно в оксидной форме, в земной коре. Коррозия сокращает срок службы/срока хранения оборудования и другой инфраструктуры на промышленном и бытовом уровне. Это приводит к дополнительным расходам в виде ремонта или замены испорченных материалов и, следовательно, может потребоваться регулярный осмотр и техническое обслуживание товаров, которые могут быть склонны к коррозии. Иногда требуются меры по борьбе с коррозией, такие как использование дорогих коррозионностойких материалов, процессов модификации поверхности, ингибиторов коррозии, систем катодной защиты и т. д., особенно на промышленных предприятиях.

Следовательно, глобальные затраты на коррозию оцениваются примерно в 4–5 % мирового валового внутреннего продукта (ВВП) и варьируются в разных странах в диапазоне 1–5 % ВВП отдельных стран. Таким образом, коррозия оказывает косвенное влияние на стоимость потребительских товаров и услуг, на которую производители перекладывают затраты на коррозию.

На качество окружающей среды и жизни людей также косвенно влияют аварии, связанные с коррозией, на крупных промышленных предприятиях, особенно на химических перерабатывающих предприятиях и электростанциях, где коррозия является наиболее опасной из всех. Таким образом, все эти различные аспекты коррозии требуют принятия во внимание ее контроля перед проектированием отрасли. Для этого необходимо получить четкое представление о различных возможных механизмах коррозии, чтобы можно было выбрать оптимальный метод борьбы с коррозией. Исследования

коррозии носят междисциплинарный характер и включают области химии, физики, материаловедения и металлургии, которые предполагают понимание химических реакций, происходящих на поверхностях материалов, обращенных к окружающей среде.

Таким образом, анализ поверхности, когда он используется в сочетании с электрохимическими измерениями, дает значительное преимущество в науке о коррозии для получения таких знаний. Несколько методов анализа поверхности использовались для изучения пассивности, локализованной и микробной коррозии, окисления, адсорбции и обработки поверхности, включая покрытия и ингибиторы, наносимые на различные виды материалов. За последние несколько десятилетий было разработано несколько методов определения характеристик поверхности, которые предоставили нам обширные знания о химии поверхности материалов. Тем не менее, для точной характеристики химии поверхности желательны новые надежные методы определения характеристик поверхности с лучшим пространственным, глубинным, элементным, химическим, структурным разрешением, скоростью и чувствительностью [7,8].

1.2 Интерпретация спектров

Ключевые соображения, лежащие в основе выбора моделей материалов, которые используются для анализа *XPS*, представленные в остальной части этого обзора, заключаются в следующем. Для изолированных молекул мы используем экспериментально определенную геометрию, поскольку наша задача состоит не в установлении геометрии этих молекул, а в том, чтобы связать свойства РФЭС с химическими связями в молекулах. Для объемных, поверхностных и хемосорбционных исследований мы используем кластеры, содержащие критический химический состав, определяющий интересующие *XPS*-характеристики. Для взаимодействия атомов и молекул с поверхностями мы исследовали, как на свойства взаимодействия влияет размер кластера, используемого для моделирования подложки [9]. Мы обнаружили, что химический характер взаимодействия очень быстро сходится с числом

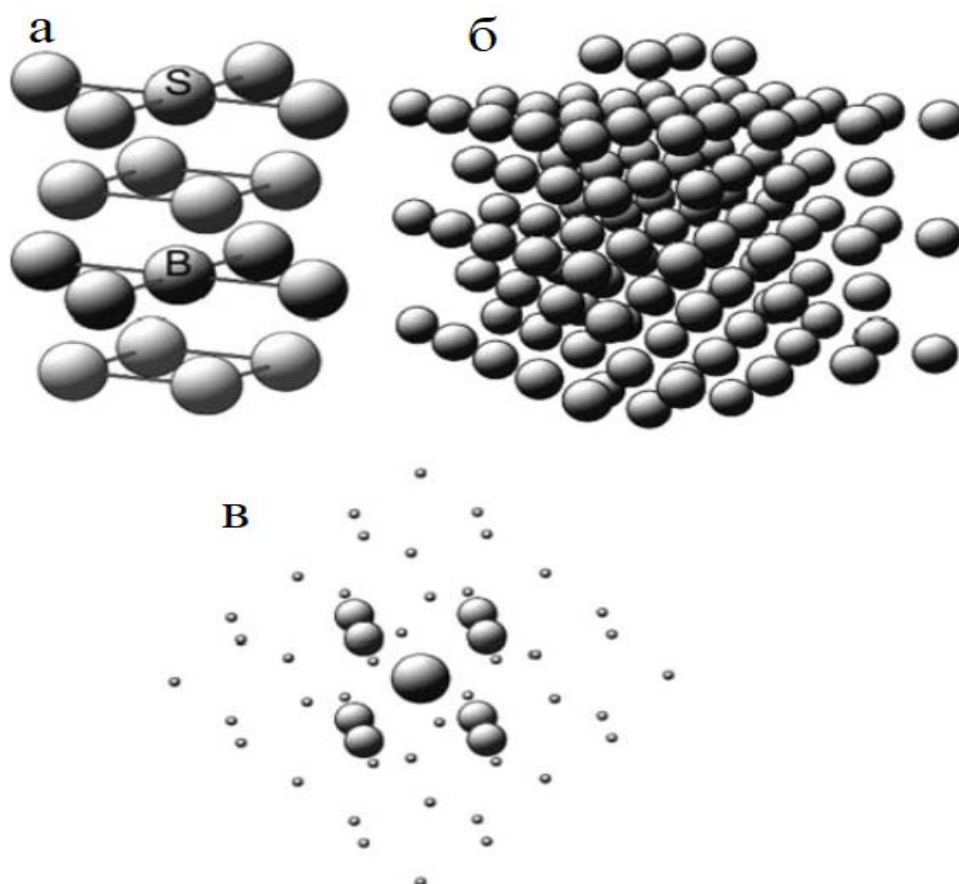
атомов, используемых в кластерной модели твердой подложки. Быстрая сходимость характера образующейся связи позволила нам адаптировать кластеры для правильного моделирования изучаемых нами РФЭС-особенностей и связать эти особенности с химическими взаимодействиями и связью. Иногда доминирующие аспекты РФЭС уровней катионного ядра в высокоспиновых оксидах адекватно представлены изолированными катионами [10] из-за важности мультиплетного расщепления, вызванного взаимодействием углового момента ядро-дырка с неспаренными валентными электронами. На рисунке 1 я показываю три репрезентативных кластера. На рисунке 1 (а) показан кластер из 18 атомов для моделирования РФЭС объемных и поверхностных атомов Cu(100); расстояния связей и геометрия атомов взяты из объемного кристалла меди. Поверхностные и объемные атомы, основные уровни которых изучаются, обозначенные S и B , имеют координацию 8 и 12 соответственно. Этот кластер использовался для анализа сдвигов BE на уровне ядра поверхностных атомов относительно объема.

Кластеры на рисунке 1 (а) и 1 (б), а также меньший кластер из 13 атомов также использовались для изучения сдвигов BE из-за размера частиц и деформации решетки в малых частицах. Чтобы изучить деформацию решетки, расстояниям связи позволяли «дышать», сохраняя при этом геометрию кристалла ГЦК.

На рисунке 1 (в) показан кластер, использованный для моделирования РФЭС CeO_2 [11] который содержит центральный, номинально $4+$, катион Ce, хотя фактический эффективный заряд катиона определяется из вариационных расчетов волновых функций кластера.

Катион металла окружен восемью ближайшими соседними анионами кислорода и большим набором точечных зарядов, что обеспечивает потенциал Маделунга расширенного кристалла; все атомы и точечные заряды расположены в позициях решетки кристалла флюорита. Другой металл, M , диоксиды, MO_2 , со структурой флюорита можно смоделировать с помощью

аналогичных встроенных кластеров MO_8 ; например, UO_2 . Подобным образом внедренные кластеры MO_6 , не показанные на рисунке 1, могут быть использованы для моделирования октаэдрических оксидов металлов. Эти кластеры содержат центральный катион металла, шесть ближайших анионов кислорода и точечные заряды внедрения. Эти кластеры были использованы для моделирования MnO и UO_3 . Встроенные кластеры с еще большим числом явно включенных атомов использовались для моделирования MgO .



а) модель Cu 18 поверхности Cu (100), где репрезентативные объемные и поверхностные атомы отмечены буквами *B* и *S* соответственно; б) модель Cu 115 наночастицы Cu; в) модель встроенного кластера CeO_2 с центральным катионом Ce, 8 ближайшими анионами O и внедрением точечного заряда

Рисунок 1 – Репрезентативные кластеры, используемые для моделирования *XPS BE* для различных конденсированных систем

Оксиды, как и другие ионные соединения, принято описывать с точки зрения их степеней окисления; таким образом, для MnO степень окисления Mn описывается как +2 с заполнением $3d^5$. Для оксидов с высоким спином обычно предполагается, что электроны открытой оболочки имеют максимальное выравнивание спинов, хотя для оксидов тяжелых металлов это предположение, которое пренебрегает спин-орбитальной связью в открытой оболочке, подвергается сомнению [12].

Главная задача в этом разделе — продемонстрировать, что чисто ионная точка зрения вводит в заблуждение и что очень часто существует значительный ковалентный характер связей катион-кислород в оксидах металлов. Более того, мы покажем, что ковалентный характер может сильно отличаться для начальных состояний и для состояний «ядро-дырка» [13]. Обсуждение ковалентного характера оксидов является ключом к пониманию значения РФЭС этих материалов, особенно их сателлитной структуры. Знание ковалентного характера взаимодействий в оксидах необходимо также для правильной характеристики электронного строения этих ионных систем.

Во-первых, необходимо установить теоретические методы и критерии, подходящие для характеристики и количественной оценки ковалентного характера взаимодействия. Ковалентный характер связей обычно оценивается количественно с помощью популяционного анализа [14] для определения заполнения катионной оболочки и зарядов в оксидах. Очевидно, что заряды атомов, полученные в результате популяционного анализа, сильно зависят от параметров базисных наборов, используемых для разложения орбиталей в волновых функциях оксидов и других систем. Другой подход, используемый для характеристики распределения заряда в молекулярной системе, основан на анализе, развитом Бадером. Анализ Бадера приписывает заряд в определенных областях пространства конкретному атому в системе на основе топологических свойств распределения заряда. Однако заряд в молекуле или в конденсированной системе не принадлежит отдельным атомам, а распределяется между атомами; в этом суть химической связи. Таким

образом, наряду с присвоением эффективного заряда атому было бы желательно иметь возможность оценить неопределенность в присвоении атомного заряда. Здесь мы сосредоточимся на использовании орбитальных проекций для оценки количества электронов или, то же самое, эффективного заряда, который должен быть связан с атомом или фрагментом полной системы. Этот подход используется потому, что, как я показываю ниже, проекция часто позволяет оценить неопределенность определения заряда.

Проекция включает в себя построение оператора проектирования $\phi^\dagger \phi$, где ϕ — орбиталь атома или фрагмента, заселенность которого необходимо определить. Затем значения ожидания этого оператора берутся за волновые функции всей системы, чтобы определить желаемое заселение; методология описана более подробно ниже в связи с применением к выбранным оксидам. Уместно остановиться на том, почему надежная количественная оценка отклонений от номинальных степеней окисления является ключевой информацией для понимания свойств этого класса материалов в целом и анализа их РФЭС в частности. Номинальные заряды, полученные из стехиометрии оксида или другого ионного соединения не несут никакой информации о ковалентном смешивании орбиталей металла и лиганда.

Действительно, эти номинальные заряды пренебрегают перекрытием орбиталей металла и катиона, которое имеет решающее значение для образования химических связей. Однако знание ковалентных смесей может дать прямое представление о реакционной способности и каталитической активности материала. Для интерпретации особенностей РФЭС в этом и последующих разделах мы покажем, как ковалентный характер связан с распределением интенсивности между основными пиками и сателлитами. Это открывает возможность напрямую использовать спектры РФЭС для получения выводов об электронной структуре, а также химических и физических свойствах материала.

Сначала мы используем графические изображения плотности заряда и орбиталей, чтобы противопоставить свойства MgO , почти идеального ионного оксида и MnO , у которого есть некоторый ковалентный характер. Далее рассмотрим количественные оценки зарядовых состояний катионов, полученные проекцией орбитального характера на волновые функции оксида. Помимо этих более простых оксидов, мы также рассматриваем оксиды лантаноидов и актиноидов, чтобы показать, что их ковалентный характер неожиданно велик; в частности, для конфигураций отверстия.

Здесь я обсуждаю, как большое экранирование закрытой оболочки в CeO_2 влияет на колебательное уширение Франка-Кондона в РФЭС.

Графики разницы плотности заряда показаны на рисунке 2 для встроенных кластерных моделей кубических оксидов MgO и MnO , где использованы экспериментальные геометрия химических связей. Графики построены через плоскость (обозначенную xy), которая содержит центральный катион металла и 4 ближайших соседних аниона O^{2-} вблизи углов квадрата. Небольшие изменения, которые происходят в непосредственной близости от центрального Mg , возникают в результате использования неполных базисных наборов [15] и не отражают фактический поток заряда.

Однако между O и Mg не происходит накопления заряда, как это произошло бы, если бы образовалась ковалентная связь. Еще одним указанием на идеальную ионность MgO является различие в энергиях волновых функций ВЧ и наложенных сферических атомов; энергия ВЧ волновой функции ниже всего на 2,6 эВ. Кроме того, разложение CSOV показывает, что 90% этого изменения энергии происходит из-за реорганизации заряда O из-за присутствия катиона Mg^{2+} , а не из-за отклонения от идеального состояния. Ионность, предполагаемая в суперпозиции сферических зарядов.

Совсем иначе обстоит дело с MnO , рисунке 2 (б), где происходит накопление заряда O между O и Mn . Это наращивание, по-видимому, имеет

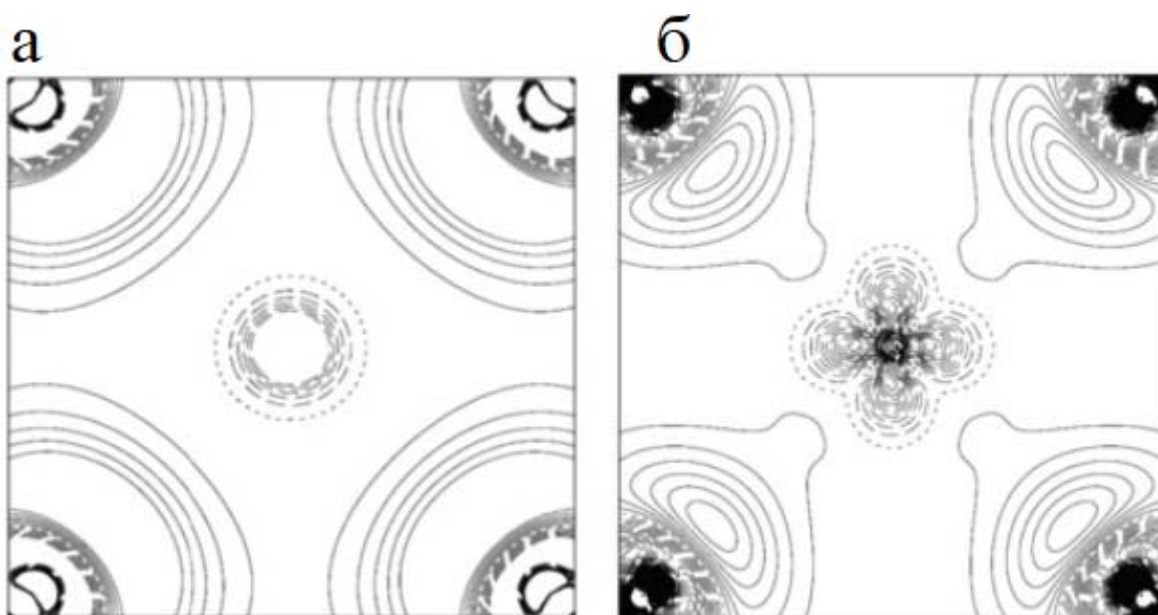
симметрию, которая возникает из-за орбиталей e -симметрии в точечной группе O_h в MnO . Кроме того, изменение энергии волновых функций, идущих от наложенных сферических атомов к HF Ψ , составляет более 10 эВ, что почти в 4 раза превышает изменение волновых функций MgO . Важной причиной такого значительного энергетического улучшения MnO является ковалентный характер орбиталей кластера MnO .

На рисунке 3 приведены контурные графики двух e -орбиталей, взятые из ВЧ-волновых функций встроеного кластера MnO_6 ; орбитали для конфигурации начального состояния показаны на рисунках 3 (а) и (б), а орбитали для конфигурации $2p$ -дырок показаны на рисунке 3 (в) и (г). На графике изображены две орбитали: закрытая оболочка e_4 , орбитали, рисунок 3 (а) и (в), которые преимущественно имеют характер $O(2p)$, и открытая оболочка e_2 , орбитали, рисунок 3 (б) и (г), которые имеют преимущественно характер $Mn(3d)$. Мы нанесли на график компонент xu вырожденной пары e -орбиталей, поскольку эти компоненты могут образовывать ковалентные комбинации с лигандами O в показанной плоскости.

В формулировке полуэмпирической модели Андерсона эти орбитали рассматриваются так, как если бы они были орбиталями чистого металла или лиганда. Очевидно, что это не так. Хотя замкнутые орбитали оболочки, показанные на рисунке 3 (а) и (в) преимущественно представляют собой p -орбитали на O , существуют контуры, которые простираются до атома Mn . Кроме того, эта комбинация представляет собой связующую комбинацию $O(2p)$ и $Mn(3d)$ на этой замкнутой орбитали оболочки. Орбитали с открытой оболочкой, показанные на рисунке 3 (б) и (г), состоят преимущественно из $Mn(3d)$, и характер $d(xu)$ этих орбиталей очевиден. Однако существует некоторый характер $O(2p)$, и узел или ноль между O и Mn демонстрирует, что орбитали являются разрыхляющими.

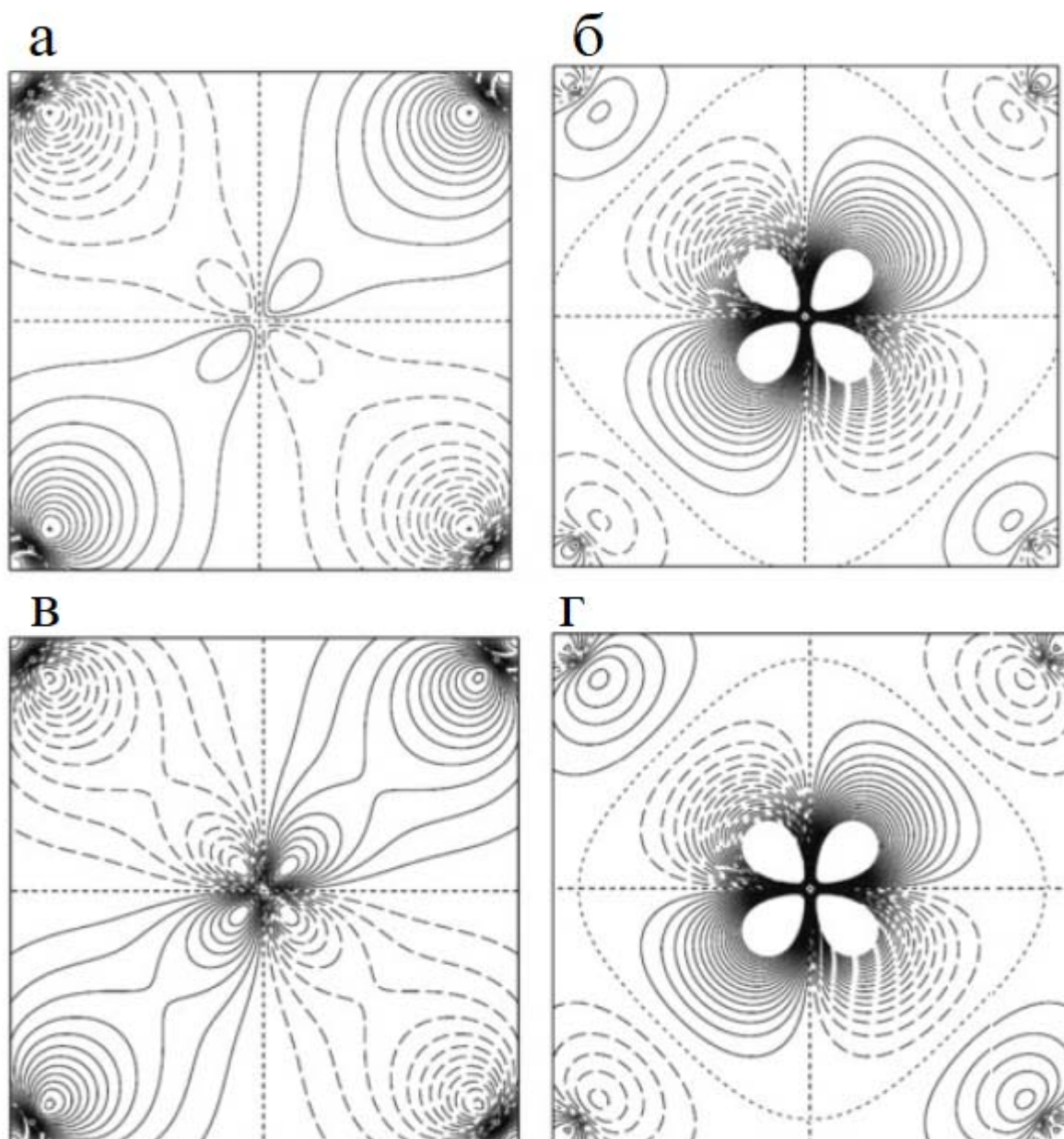
Прежде чем перейти к количественным оценкам ковалентного смешивания, мы используем графики орбитальных контуров, чтобы показать, что ковалентный характер между $O(2p)$ и $Mn(3d)$ различен для начальной и

конечной конфигураций ядра. Сравнивая рисунок 3 (в) и (г) с рисунком 3 (а) и (б), ясно, что ковалентный характер как для заполненной связывающей орбитали, так и для наполовину заполненной разрыхляющей орбитали больше для конфигурации $2p$ -дырки, чем для конфигурации исходного состояния. Орбитальные графики на рисунке 3 относятся к нерелятивистским ВЧ волновым функциям. Хотя эти графики предназначены только для, например, g - орбиталей, существует также ковалентный характер связи с закрытой оболочкой и ковалентный характер разрыхления открытой оболочки для $t\ 2g$ - орбиталей.



а) MgO и б) MnO

Рисунок 2 – Контурные графики разности зарядовых плотностей



а) e^4 орбиталь для конфигурация исходного состояния MnO_6 ; б) орбиталь e^2 для начального состояния; в) и г) орбитали e^4 и e^2 для конечного состояния конфигурации $2p$ -дырки

Рисунок 3 – Контурные графики орбитальных контуров закрытой оболочки с преобладанием $\text{O}(2p)$, обозначенной e^4 , и открытой оболочки с преобладанием $\text{Mn}(3d)$, обозначенной e^2 , орбитали для встроенной кластерной модели $\text{MnO}_6 \text{ MnO}$

1.3 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия: обзор метода

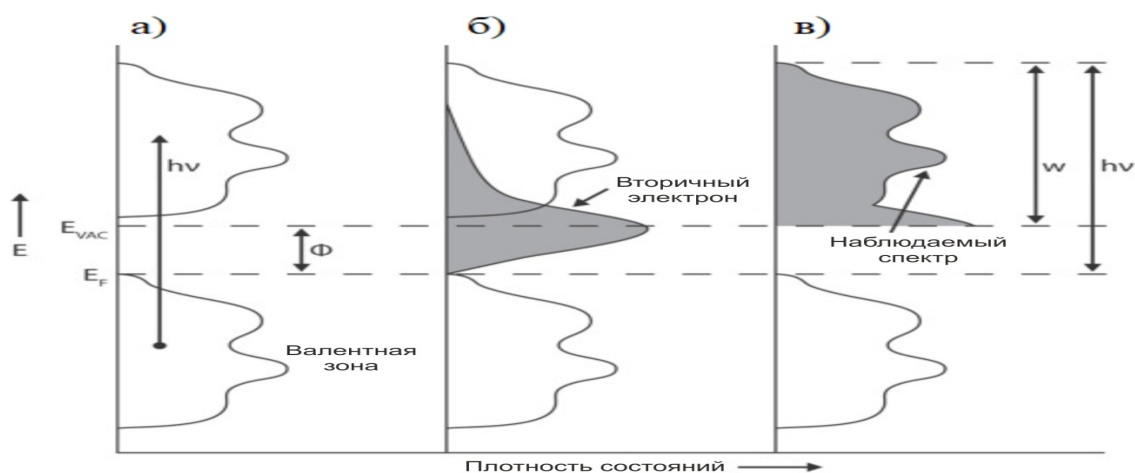
Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС, *UPS*), хотя и используется реже, чем рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, *XPS*), имеет важные применения в химии, физике и материаловедении. Подобно *XPS*, фотоны облучают интересующий образец и вызывают выброс фотоэлектронов; однако вместо рентгеновских лучей используется глубокий ультрафиолет (УФ). Более низкая энергия УФ-фотонов по сравнению с рентгеновскими лучами вызывает выброс электронов валентной зоны вместо электронов основного уровня.

Полезность *UPS* заключается не в элементном анализе или идентификации степени окисления, как в случае РФЭС, а в измерении энергий ионизации электронов валентной оболочки. Это особенно важно для понимания взаимодействия хемосорбата с поверхностью или для измерения зонной структуры неорганического или органического полупроводника. Это также полезно для измерения работы выхода (Φ) поверхности металла или полупроводника. Однако, в отличие от *XPS*, ИБП нельзя использовать для изоляции поверхностей, поскольку накопление заряда, возникающее в результате выброшенных электронов, приводит к возникновению непредсказуемых электрических полей, которые влияют на кинетическую энергию и траектории электронов низкой энергии и делают измерения невозможными.

На рисунке 4 изображена трехэтапная модель процесса *UPS* с определенными соответствующими переменными. На первом этапе падающие фотоны (с энергией $h\nu$) возбуждают электроны из валентной зоны выше уровня вакуума (*EVAC*). Поскольку возбужденные электроны могут возникнуть из любой точки валентной зоны, над *EVAC* создается приблизительное отражение валентной зоны, как показано на рисунке 4а.

Однако, прежде чем они смогут уйти, эти электроны должны быть перенесены на поверхность. Часть из них поступает упруго и сохраняет относительное исходное положение внутри валентной зоны, но часть теряет

кинетическую энергию, причем количество потерянной энергии зависит от особенностей их пути к поверхности, и приводит к образованию вторичных электронов. Вторичные электроны простираются от уровня Ферми (E_F) выше уровня вакуума (рисунке 4б). Уровень Ферми соответствует уровню фотоэлектронного спектрометра, а также уровню металлического держателя образца или предметного столика, к которому он прикреплен. Это важный момент, поскольку не исключено, что уровень Ферми анализируемого образца может быть не эквивалентен спектроскопическому, если он не находится с ним в электрическом равновесии.



а) глубокий УФ-свет с энергией ($h\nu$) падает на образец (металл на этой схеме) и вызывает возбуждение электронов из валентной зоны выше уровня вакуума

$$E_{\text{вак.}}$$

б) когда возбужденные электроны переносятся из-под поверхности к границе раздела поверхность-вакуум (по мере их выхода), некоторые не успевают сделать это без потери энергии; они становятся «вторичными электронами».

в) комбинация фотоэлектронов, которые упруго достигают поверхности, и вторичных электронов выше $E_{\text{вак}}$ составляют наблюдаемый спектр. E_F – уровень Ферми спектрометра. Сумма ширины (w) наблюдаемого спектра и работы выхода равна энергии фотона

Рисунок 4 – Иллюстрация процессов, приводящих к появлению спектра ИБП

На третьем этапе электроны уходят в вакуум. Спектрометр обнаруживает комбинацию вторичных электронов и непосредственно испускаемых электронов валентной зоны, но для их обнаружения они должны находиться выше уровня вакуума. Это приводит к наблюдаемому спектру УФЭС (рисунок 4в), в котором есть вклады от валентной зоны и вторичных электронов, причем вторичные электроны доминируют в части, простирающейся до уровня вакуума.

В лаборатории в качестве источника излучения ИБП часто используется гелиевая разрядная лампа с дифференциальной накачкой, хотя могут использоваться и другие газы. При использовании гелия наиболее удобной линией излучения является линия He I с энергией 21,22 эВ; другая распространенная линия излучения – излучение He II с энергией 40,81 эВ. Наблюдаемая доминирующая линия определяется условиями разряда (например, давлением и напряжением лампы).

Для излучений He I и He II излучение возникает в результате распада атомов из $2p$ -состояний в $1s$ -состояния нейтрального и однократно ионизованного атомов He соответственно. Ширина линий составляет порядка 3 мэВ в зависимости от условий разряда. Напротив, для рентгеновских лучей $MgK\alpha$ и $AlK\alpha$ полувысота излучения составляет 0,70 и 0,85 эВ соответственно. Даже монохроматические рентгеновские лучи $AlK\alpha$ имеют типичную ширину на полувысоте около 0,35 эВ.

Энергетическое разрешение эксперимента по фотоэмиссии определяется энергетическим разбросом источника фотонов, разрешением анализатора энергии электронов и внутренней шириной энергетического состояния, из которого выбрасывается электрон [16],[17]. В случае РФЭС ограничивающим фактором обычно является энергетический разброс рентгеновского излучения. Поскольку лабораторными источниками света ИБП обычно являются газоразрядные лампы, излучение которых возникает за счет атомных переходов, разброс по энергии очень узок и не ограничивает общее энергетическое разрешение. Однако испускаемое излучение может содержать вклады спутниковых линий,

которые составляют несколько процентов от его общей интенсивности. К ним относятся $\text{He I } \alpha$, $\text{He I } \beta$ и $\text{He I } \gamma$ при 23,09, 23,75 и 24,05 эВ соответственно и могут приводить к слабой сателлитной структуре в спектре *UPS*. Обычно это не проблема. Однако при исследовании малых плотностей состояний вблизи максимума валентной зоны и состояний, простирающихся в запрещенную зону полупроводников, они могут вызвать существенную интерференцию и должны быть вычтены, чтобы избежать артефактов измерения. Устранить их можно, добавив к выходу газоразрядной лампы монохроматор, но это увеличивает сложность и стоимость и может произойти с потерей потока фотонов. Следует также отметить, что разработаны и специализированные монохроматизированные источники света для фотоэмиссии.

Для обычных измерений *XPS* и *UPS* с использованием лабораторных фотоэлектронных спектрометров типичное общее энергетическое разрешение составляет 500 мэВ и 100–200 мэВ соответственно, хотя специализированные инструменты могут работать значительно лучше. Уширение в случае *UPS* обусловлено различными факторами, среди которых неоднородность поверхности образца, неоднородная заряженность поверхности и ограниченное разрешение спектрометра.

В большинстве современных фотоэлектронных спектрометров используется концентрический полусферический анализатор (КПА), который иногда также называют «полусферическим секторным анализатором». Этот тип дисперсионного анализатора состоит из концентрических внутренней и внешней полусфер, к которым приложено соответствующее напряжение, так что только электроны с определенной кинетической энергией могут успешно пройти от входа анализатора через зазор между внутренней и внешней полусферами, и к выходу анализатора (и детекторов). Разрешение обратно пропорционально кинетической энергии, и предварительное замедление используется для уменьшения кинетической энергии перед входом в анализатор. Обычно это достигается с помощью электростатических линз,

часто называемых «переносной линзой», между образцом и входом в анализатор.

Спектр фотоэмиссии получается путем подсчета количества фотоэлектронов, достигающих детектора, в зависимости от их кинетической энергии. Предварительное замедление может быть осуществлено одним из двух способов. В режиме «постоянного коэффициента запаздывания» (*CRR*) исходная кинетическая энергия уменьшается в постоянный коэффициент (например, в 10 раз для значения коэффициента запаздывания, равного 10), а кинетическая энергия электронов, успешно проходящих через анализатор, изменяется как спектр получен. В режиме «фиксированной передачи анализатора» (*FAT*) линзы предварительного замедления уменьшают кинетическую энергию всех фотоэлектронов до одинакового значения, которое называется «энергией прохождения». Энергию прохождения обычно можно установить от 1 до нескольких сотен эВ. *XPS* и *UPS* обычно используют режим *FAT*.

Он имеет преимущества постоянного энергетического разрешения и эффективности передачи независимо от кинетической энергии выброшенных фотоэлектронов. Меньшая энергия прохода дает лучшее энергетическое разрешение, но это происходит за счет пропускания и чувствительности. Поскольку источник света в ИБП имеет очень узкий разброс энергии и не ограничивает разрешение, рекомендуется использовать минимально возможную энергию пропускания (например, 1 или 2 эВ). Двухпроходной анализатор с цилиндрическим зеркалом (СМА) также можно использовать для ИБП и *XPS*, но они обычно имеют более низкое энергетическое разрешение и худшее соотношение сигнал-шум, чем современные приборы на основе СНА; они могут использовать сферические замедляющие сетки на входе и работать с постоянной энергией прохода для поддержания постоянного энергетического разрешения.

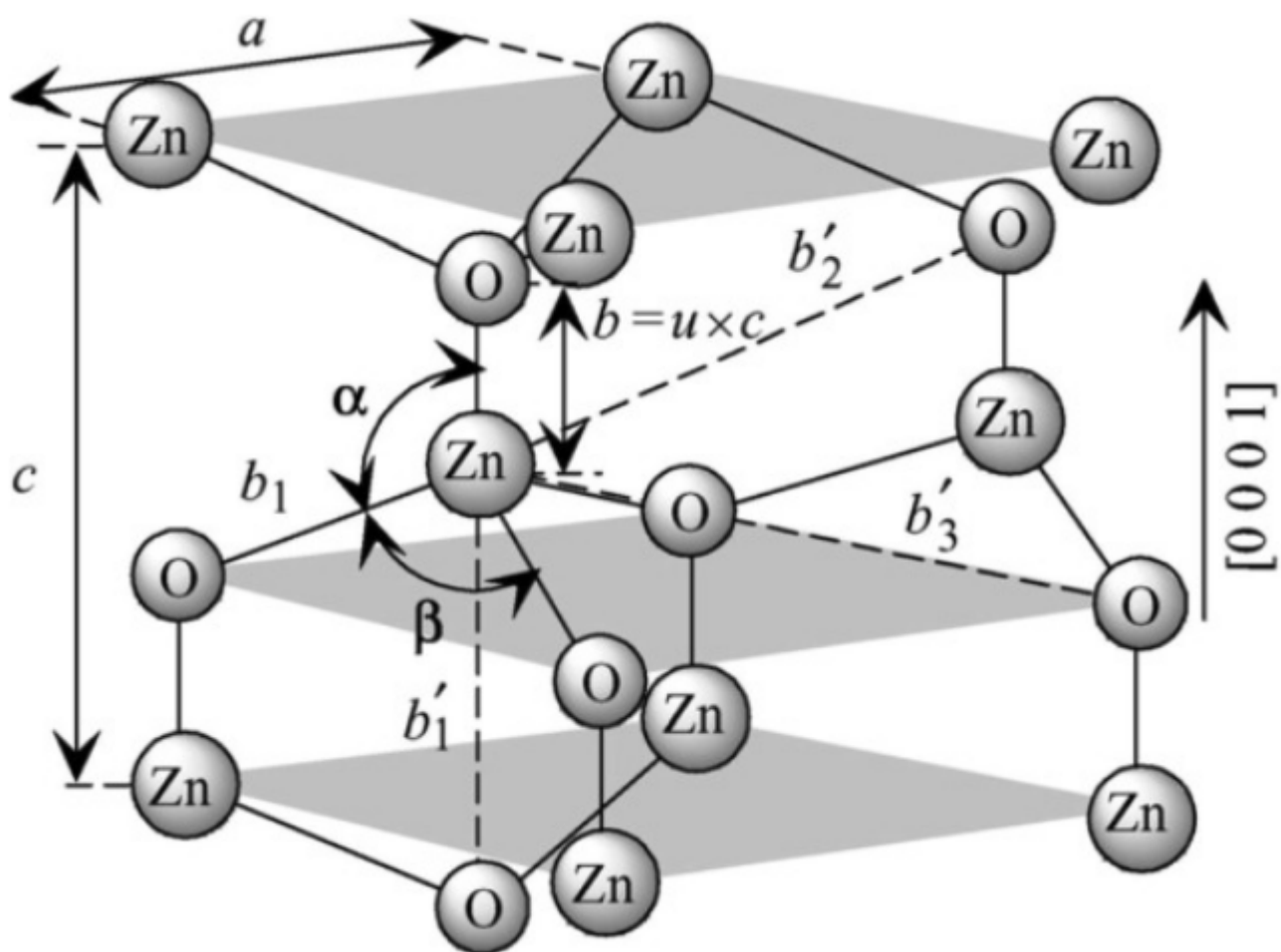
2 Металлооксидные материалы: исследование свойств

2.1 Оксид цинка – поверхностные и объёмные свойства

ZnO является широкозонным полупроводником с прямой запрещенной зоной ($\sim 3,4$ эВ) с такой огромной энергией связи экситонов 60 мэВ, который считается наиболее подходящим полупроводником для многочисленных применений [18]. Для совершенствования многих оптоэлектронных устройств эти свойства очень интересны. Многие особые характеристики ZnO подтверждаются тем фактом, что среди всех элементов шестой группы таблицы Менделеева энергия ионизации кислорода является самой высокой, что приводит к сильнейшей связи между Zn(3d) и O(2p) орбитальным [19].

ZnO представляет собой многоцелевой материал, который используется во многих областях, таких как поглощение УФ излучения, антибактериальная обработка, солнцезащитные лосьоны, катализаторы, фотокатализ [20]. Биологические применения из-за его высокой биосовместимости, низкой токсичности и экономический. ZnO также используется в качестве добавки во все большем количестве промышленных продуктов, таких как краски, резина, косметика и покрытия. Наноструктуры ZnO также интересны для солнечных элементов [21] и жидкокристаллических дисплеев. Из-за отсутствия центра симметрии структуры вюрцита ZnO в сочетании с сильными эффектами электромеханической связи в пьезоэлектрических и пирозлектрических свойствах, которые могут быть применены в пьезоэлектрических датчиках и механических приводах [22].

Из-за отличительных свойств ZnO уделяется пристальное внимание, особенно в отношении типа гексагональной структуры вюрцита. Другими структурными формами ZnO являются кубическая каменная соль и обманковая форма. При умеренных параметрах температуры и давления он демонстрирует термодинамически стабильную структуру вюрцита, как показано на рисунке 5. В условиях высоких давлений образуется кубическая структура ZnO, которая представляет собой полупроводник с непрямой запрещенной зоной ($E_g = 2,7$ эВ).



Константы решетки « a » в базисной плоскости и « c » в базисном направлении, параметр u , который выражается как длина связи или расстояние до ближайшего соседа b , деленное на c (0,375 в идеальном кристалл), валентные углы a и b ($109,47^\circ$ в идеальном кристалле)

Рисунок 5 – Схематическое изображение структуры вюрцита ZnO.

Оптические исследования материала — это то, как он взаимодействует со светом. На основе своих физических свойств, таких как электронное и колебательное состояние, наличие и природа дефектов и примесей, полупроводниковые материалы предоставили много информации по таким различным аспектам. Полупроводники связаны со своими внешними и внутренними особенностями. Собственные свойства полупроводников основаны на взаимодействии дырок в валентной зоне (VB) и электронах в зоне

проводимости (CB), а также на экситонных причинах, обусловленных кулоновским взаимодействием. Внешние оптические характеристики зависят от примесей/дефектов, возникающих в полупроводнике, которые создают дискретные электронные состояния между VB и CB .

Оптический переход в полупроводнике ZnO изучался различными методами, такими как фотолюминесценция (ФЛ), пропускание, оптическое поглощение, отражение, катодная люминесценция и т. д. Среди всех этих методов метод ФЛ широко использовался для изучения оптического поведения ZnO структуры. Спектры ФЛ различных наноструктур ZnO демонстрируют УФ-излучение, одну/две полосы видимого излучения, индуцированного дефектами, междоузлиями, антисайтами, включая вакансии и сложные дефекты [23]. ZnO имеет ширину запрещенной зоны 3,37 эВ с более высокой энергией экситонов 60 мэВ при комнатной температуре. Благодаря большому значению энергии экситонов, чем у GaN (25 мэВ), его эффективная эмиссия экситонов при комнатной температуре ниже низкой энергии возбуждения. Итак, ZnO является одним из наиболее перспективных фотонных материалов в синем УФ-диапазоне.

Спектроскопия ФЛ использовалась для изучения оптических свойств наностержней ZnO , что дает подробную информацию о запрещенной зоне, дефектах и особенностях кристалла. Наностержни ZnO демонстрируют ближний край полосы (NBE) для УФ-излучения и более широкую полосу излучения, связанную с дефектами глубоких уровней при исследовании ФЛ при комнатной температуре. Эмиссия глубокого уровня (DLE) наблюдалась в наностержнях ZnO с более низкими концентрациями примесей, а также наблюдается однократная эмиссия при УФ-излучении (от 3,236 до 3,307 эВ) [24]. Эмиссия NBE и эмиссия полос DLE в УФ-излучении и видимом диапазоне соответственно относятся к дефектам наноструктуры ZnO , таким как вакансии цинка (V_{Zn}), вакансии кислорода (V_O), межузельный цинк (Zn_i), межузельный кислород (O_i) и внешнее загрязнение. Оптическое качество различных систем ZnO можно измерить по относительной интенсивности

излучения *NBE* и излучения *DLE*. Таким образом, доля интенсивности излучения *NBE* к интенсивности излучения *DLE* даст оптическое качество ZnO.

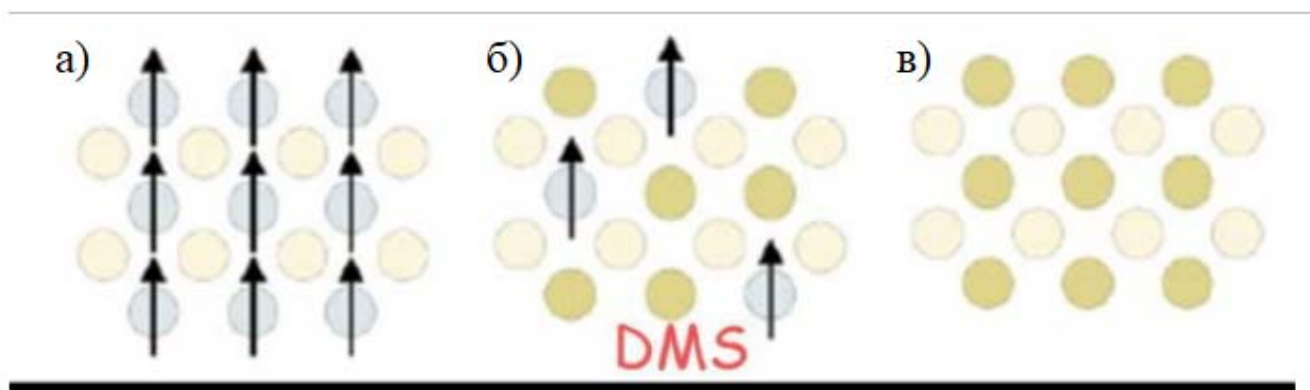
Магнитные полупроводники классифицируются в соответствии с выравниванием спинов электронов в решетке основного полупроводника. На основе этого соответствия полупроводники можно разделить на три типа:

а) магнитные полупроводники;

б) ДМС;

в) немагнитные полупроводники, как показано на рисунке 6 (а, б).

Магнитные полупроводники состоят только из периодического выравнивания магнитных элементов, как показано на рисунке 6 (а). ДМС представляют собой сплавы магнитных элементов и немагнитных полупроводников, как показано на рис. 6 (б). Немагнитные полупроводники не имеют магнитных примесей в основной решетке полупроводника, как показано на рисунке 6 (в). Из механизма легирования различными переходными/РЗ ионами в немагнитных полупроводниках, таких как Fe, Co, Gd, Ni, Cu, Mn, Cr, Eu, Sm и т. д., можно получить ДМС (рисунок 6 (б)).



а) магнитный полупроводник, б) разбавленный магнитный полупроводник и в) немагнитный полупроводник

Рисунок 6 – Типы полупроводников

Процедура целенаправленного введения примесей в собственный полупроводник с целью изменения его физических свойств называется легированием. Многие исследовательские отчеты были опубликованы по *DMS* в большом объеме [25]. Сообщалось также о попытках легирования полупроводниковых нанокристаллов [26]. Быстро растет интерес к рассмотрению элементарных свойств ДМС в разнообразных наноструктурах для приложений спинтроники [27]. Такие типы материалов создаются путем легирования полупроводника переходными или редкоземельными ионами.

Эти легирующие элементы имеют неспаренные электроны из-за умеренно заполненных *d*- и *f*- оболочек переходных или *RE*-ионов соответственно. В переходных металлах, таких как Mn, Cu, Co и Ni, одна из зон заполнена неполно или наполовину (спин вниз или вверх). В общем, ионы переходных металлов заменяют катионы основных полупроводников.

Например, когда Mn легирован ZnO, он передает свои 4 *s* 2 электрона *s* - *p* 3 связи и заменяет Zn, создавая зарядовое состояние Mn^{2+} в тетраэдрической связи. *d*-полосы переходного металла гибридизуются с основным *VB* (полосы *Op* в ZnO), образуя тетраэдрическую связь. Эта гибридизация возникает, заменяя границу между локализованными носителями в главном *VB* и *3d* - спинами и, таким образом, индуцирует локальный магнитный момент в образце. Магнитные свойства материалов, легированных переходными металлами, основаны на количестве легирования в кристалле, плотности носителей и качестве кристалла.

Первым источником для рассмотрения вопроса о полупроводниковых оксидах, главным образом ZnO, в пользу спинтроники послужила работа Дитля и др. [28]. Прогнозируемая теория среднего поля предсказывает, что обычные диамагнитные полупроводники будут демонстрировать высокую температуру Кюри с легированием 5 атомных % Mn и количеством дырок $3,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Моделирование показывает, что температура Кюри превышает 300 К в случае ZnO и GaN. Характер носителя является важной частью модели Зинера, поскольку он указывает на то, что магнитные свойства

настраиваются путем изменения концентрации носителей в материалах. Первоначально материал *p*-типа прогнозировался как хороший кандидат на высокую температуру Кюри на основе замещающего интегрального параметра, а плотность состояний в *VB* выше, чем в *CB*. Из-за трудностей образования *ZnO p*-типа теория Дитля к *ZnO* неприменима.

Кои представил закономерность, показывающую доминирование дефектных состояний в ферромагнетических свойствах ДМС. По их мнению, при огромном количестве легирующего агента и образовании зоны загрязнения перекрываются донорные дефекты (межузельные элементы цинка или кислородные вакансии в случае *ZnO*). Эта полоса загрязнения может взаимодействовать с локальным магнитным моментом за счет увеличения связанного магнитного полярона (ВМП).

Магнитные примеси взаимодействуют со связанным носителем в пределах его радиуса и могут выстраивать спины магнитных примесей параллельно друг другу в каждом *BMP*. Когда ВМП лежат сверху, образуя непрерывную цепочку по всему материалу, таким образом достигается проникающий ферромагнетизм в ДМС и ферромагнетизм.

Нанокристаллы *DMS* представляют собой необычные материалы, которые сочетают в себе последствия квантового ограничения и магнитные свойства благодаря природе *DMS* системы. Прямой обмен катионов/анионов материала-хозяина через ионы-добавки в нанокристаллах включает в себя некоторые искусственные проблемы. Ключевым барьером является создание нанокристаллов с ионами легирующей примеси, гомогенно интегрированными в решетку исходного материала. Отношение высокой площади поверхности к объему в нанокристаллах привело к улучшению изоляции загрязнений на поверхности нанокристаллов во время процесса «самоотжига» в ядре.

Следовательно, примеси, вероятно, лежат на поверхности, создавая уровни захвата. Однако метод изготовления легированных нанокристаллов имеет важную функцию. Существуют различные отчеты, в которых

рекомендуется успешное включение легирующей примеси в исходные материалы.

Основной метод создания магнетизма в ZnO ограничивается легированием небольшого количества РЗЭ или переходных атомов. Тем не менее, существуют различные разногласия по поводу включения переходных или РЗЭ элементов в основной материал и достижения ферромагнетизма в легированных исходных материалах. По своей сути магнетизм и его выделения или вторичные магнитные фазы переходных металлов могут быть основной причиной рассматриваемого ферромагнетизма в основном полупроводнике. Если *DMS* изучать систематически, связывая все его свойства, разногласия по поводу появления магнитных характеристик можно разрешить.

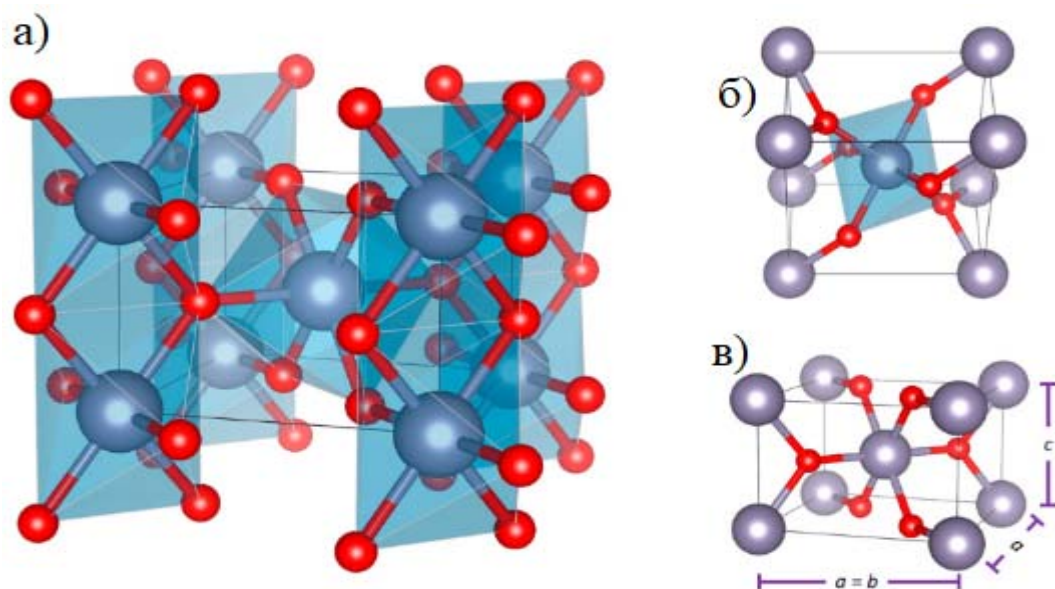
Большой интерес вызвало наблюдение ферромагнетизма при комнатной температуре в нанокристаллах оксидов металлов. По сравнению с соответствующим объемным материалом, отношение поверхности к объему в нанокристаллах высокое, поэтому преобладают поверхностные эффекты с изменением размера нанокристаллов. Влияние произвольных поверхностных спинов на намагниченность насыщения обнаруживает жизненно важную функцию магнитных свойств. Различные оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , ZnO и HfO_2 , которые являются диамагнитными и ферромагнитными по своей объемной структуре и наноструктуре соответственно. Ферромагнетизм в нанокристаллических материалах можно объяснить заменой взаимодействий между локализованными спиновыми моментами электронов и кислородными вакансиями на поверхности нанокристаллов.

Нанокристаллы ZnO, полученные химическим путем и покрытые различными блокирующими агентами, продемонстрировали ферромагнитное поведение при комнатной температуре. Модификация состояний поверхностного заряда с помощью присоединенного лиганда может способствовать спиновой поляризации [29].

2.2 Свойства диоксида олова

Диоксид олова (SnO_2), полученный путем объединения Sn^{4+} и O^{2-} , представляет собой керамический материал, который используется в самых разных приложениях, таких как газовые сенсоры, фотоэлектрические преобразователи энергии и фотокатализаторы [30]. Успех многократного применения SnO_2 обусловлен его собственными характеристиками, такими как проводимость n -типа, который отвечает за проводимость материала, а также, помимо оптических и электрических характеристик, высокой термической стабильностью и большой площадью поверхности [31]. Электропроводность можно описать как движение отрицательно заряженных электронов, что приводит к образованию полупроводника n -типа [32,33].

Что касается кристаллической структуры SnO_2 , то при комнатной температуре она принимает тетрагональную структуру рутильного типа (касситерит) с пространственной группой $P42/mnm$, как показано на рисунке 7 [34].



а) тетрагональная кристаллическая структура SnO_2 $P42/mnm$, показывающая: б) окружение искаженного октаэдра SnO_6 и в) параметры решетки, полученные с использованием программного обеспечения *VESTA*

Рисунок 7 - Кристаллические структуры SnO_2

2.3 Исследование свойств порошков оксида цинка

Исходными материалами служили безводные гранулы ZnCl_2 (*Cerac*, 99,5%, -8 меш), порошок Na_2CO_3 (*Aldrich*, 99+%, -20 меш) и NaCl (*Aldrich*, 99,8%, шарики $\sim 0,5$ мм). Все исходные материалы перед использованием сушили на воздухе при 150°C в течение ночи. NaCl использовали в качестве инертного разбавителя и добавляли к исходным порошкам. Стехиометрическую смесь исходных порошков, соответствующую уравнению реакции: $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 8,6\text{NaCl} \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 10,6\text{NaCl}$

К реагентам добавляли NaCl так, чтобы объемное соотношение $\text{ZnCO}_3:\text{NaCl}$ в фазе продукта составляло 1:10. На рисунке 8 показаны рентгенограммы порошков, измельченных в течение до 4 часов. По мере увеличения времени помола пики, связанные с ZnCl_2 и Na_2CO_3 , уменьшались. При более длительном времени измельчения присутствовали только пики, связанные с NaCl , что указывает на то, что во время измельчения произошла аморфизация других фаз.

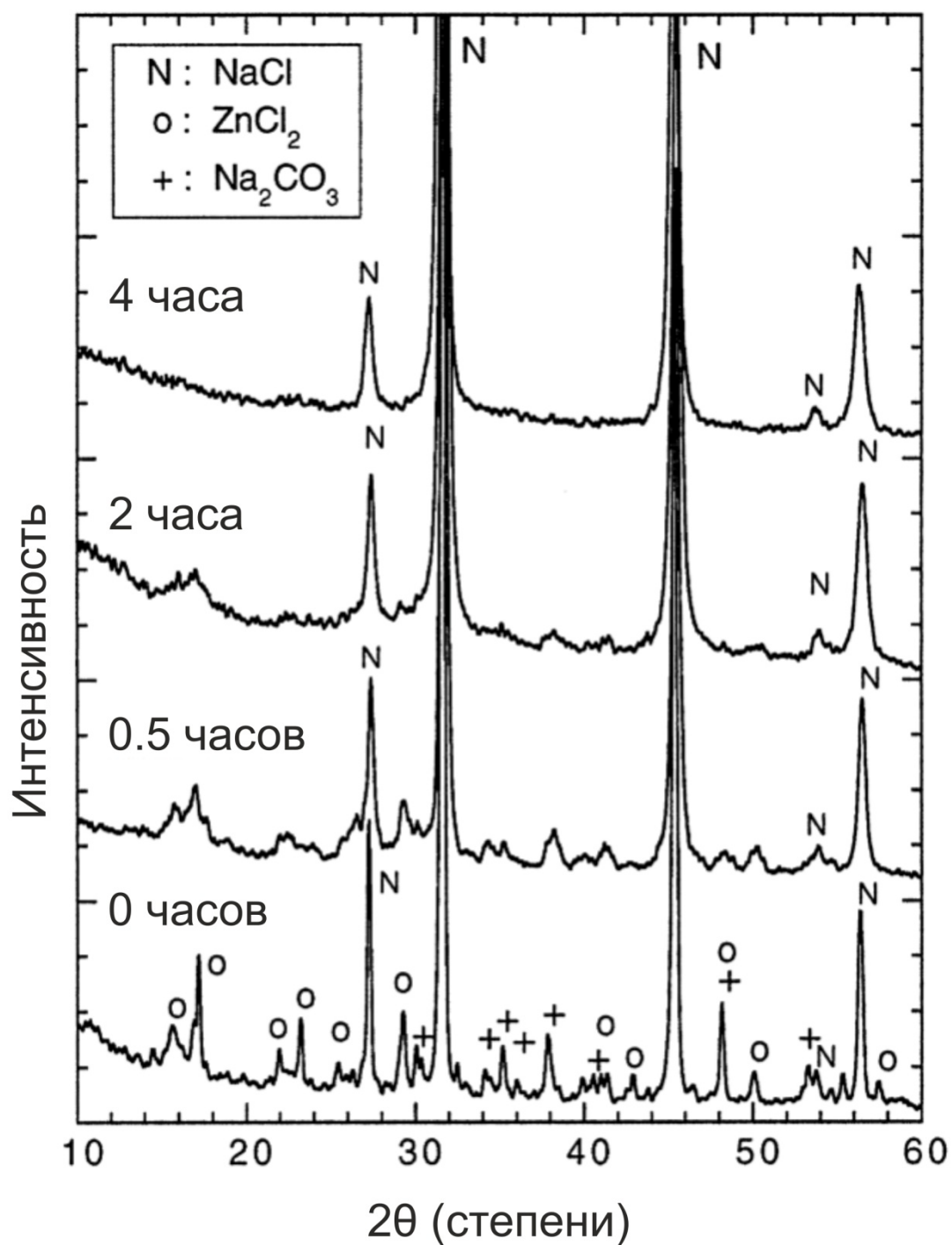


Рисунок 8 - Рентгеновские спектры порошковой смеси $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 8,6\text{NaCl}$, измельченной в течение до 4 часов. Время фрезерования указано на рисунке

На рисунке 9 показана типичная микрофотография, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа, порошка оксида цинка, подвергнутого термообработке и последующей промывке.

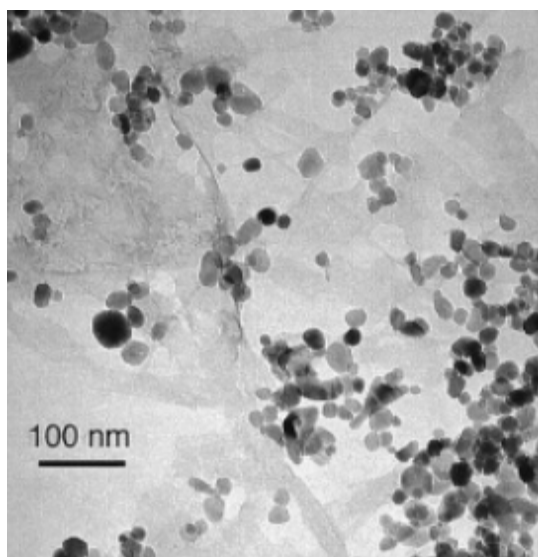


Рисунок 9 – ПЭМ-микрофотография наночастиц ZnO, полученных из порошковой смеси $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 8,6\text{NaCl}$

Распределение частиц по размерам, полученное в результате исследования ПЭМ, имело средний размер частиц 26,2 нм и стандартное отклонение 8,6 нм, что указывает на очень узкое распределение по размерам.

3 Исследование поверхности оксида цинка методами РФЭС и УФЭС

3.1 Исследование слоев диоксида олова

Тонкие плёнки состава $0,85\text{SnO}_2 - 0,15\text{SiO}_2$ были получены с помощью золь-гель технологии методом погружения в золь. Для приготовления исходного золя были использованы следующие прекурсоры: хлорид олова пятиводный $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0 \%$); тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ($\geq 99,0 \%$), изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ($\geq 99,0 \%$); соляная кислота (37 wt%). На первом этапе происходило растворение 4,4 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл изопропилового спирта с последующим добавлением в полученный раствор 0,5 мл $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и 50 мкл HCl (37 %) при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Полученный золь созрел в течение 24 часов при комнатной температуре. После созревания золь наносился на стеклянные подложки методом погружения на автоматизированной установке *Xdip-MV1* (*Apex Instruments Co., India*) с использованием следующих параметров: скорость погружения в золь – 10 *mm/min*; время выдержки в золе – 30 *s*; скорость извлечения из золя – 10 *mm/min*; время сушки на воздухе – 30 *s*. После нанесения плёнок образцы подверглись предварительной сушке при 65 °C в течение 25 *min* и окончательному термическому отжигу при 600 °C в течение 60 *min* в воздушной атмосфере. Данные образцы в тексте работы обозначены как *PL0*.

Полученные базовые образцы *PL0* подвергались обработке в кислородной и азотной плазме на установке травления в индуктивно-связной плазме *SI 500* (*SENTECH Instruments GmbH*). Режимы обработки и соответствующие им параметры представлены в таблице 1. Процесс плазменной обработки происходил при рабочем давлении в камере 0,2 Па и расходе технологического газа 25 *cm*³/*min*. Температура рабочего столика в камере установки составляла 10 °C, время травления – 30 *s*.

Таблица 1 – Параметры режимов плазменной обработки образцов

Параметр обработки	Режим обработки			
	$L1$	$L2$	$L3$	$L4$
Мощность высокочастотного источника индуктивно-связанной плазмы, W	50	50	00	50
Мощность дополнительного высокочастотного источника, W	0	0	0	10
Газ	N_2	O_2	N_2	N_2

Для режимов $PL1$ и $PL2$ были использованы азотная и кислородная плазма с мощностью источника 250 W соответственно, что обеспечивало глубину травления образцов, соизмеримую с половиной толщины пленки. Режим $PL3$ соответствовал азотной плазме с мощностью источника 500 W . Такая же мощность источника кислородной плазмы приводила к разрушению структуры плёнки и стравливанию её до подложки, поэтому в настоящей работе она не использовалась. Режим $PL4$ соответствовал азотной плазме с мощностью 250 W с подключенным дополнительным высокочастотным источником мощностью 10 W . С учётом этого, режимы $PL1$ и $PL2$ мы будем характеризовать как «мягкие», а режимы $PL3$ и $PL4$ как «жесткие».

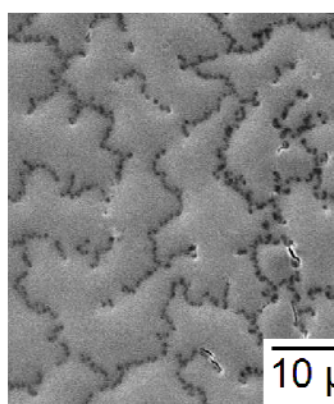
Структура поверхности образцов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа *VEGA 3 SBH (TESCAN, Чехия)* с использованием детектора отраженных электронов.

Химический состав поверхности полученных образцов анализировали с помощью РФЭС. Спектры РФЭС измерялись в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра *Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., Уолтем,*

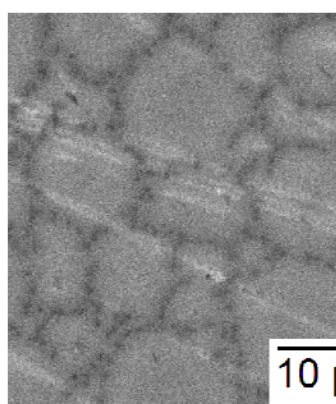
Массачусетс, США) с энергией фотонов $Al-K\alpha = 1486$ эВ. Деконволюцию пика *XPS* осуществляли посредством вычитания фона Ширли с последующей аппроксимацией пика функциями Фойгта, имеющими смешанный гауссов и лоренцев характер. Для удаления поверхностных загрязнений, связанных с атмосферными адсорбатами, поверхность ZnO подвергалась мягкому травлению ионами Ar^+ ($I_i = 1$ мкА, $t_i = 30$ с). Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована с использованием очищенной распылением поверхности Au в качестве эталона, так что энергия связи пика $Au4f_{7/2}$ была установлена равной 84,0 эВ. Непосредственно после проведения синтеза, до проведения измерений образцы хранились в воздушной атмосфере в течение 1 месяца.

Исследование фотокаталитических свойств всех полученных образцов проводилось в модельной реакции разложения бриллиантового зелёного в ультрафиолетовом диапазоне излучения. Для этого был приготовлен раствор красителя с концентрацией 5 ppm; удельный объём раствора, приходившийся на единицу площади плёнки в ходе эксперимента, – 20 ml/cm². В качестве источника излучения использовалась 1 линейная 8 W ультрафиолетовая лампа). В ходе проведения эксперимента каждые 30 min из раствора отбирались пробы объёмом 3 ml с последующим спектрофотометрическим измерением коэффициента поглощения на длине волны 624 nm, соответствующей максимуму поглощения раствора бриллиантового зеленого, и пересчётом его концентрации по закону Бугера-Ламберта-Бэра [35]. На основе полученных данных были рассчитаны константы скорости фотокаталитического разложения красителя. Для исключения уменьшения концентрации бриллиантового зеленого в растворе по причинам, не связанным с фотокатализом (адсорбция молекул красителя на плёнке; непосредственное разложение в растворе под действием ультрафиолетового излучения), параллельно проводились «холостые» опыты, результаты которых учитывались при итоговом расчёте концентрации.

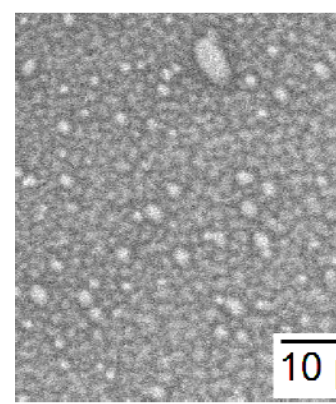
На рисунке 10, а показана микроструктура поверхности исходного образца *PL0*, полученная с помощью растровой электронной микроскопии. Видно, что образец имеет лабиринтную структуру, сформированную в результате спинодального распада золя и состоящую из доперколяционных фрагментов, рост которых происходил на различных этапах созревания. Как правило, базовый уровень иерархии материалов такого рода представлен фрактальными агрегатами, близкими по форме сферическим с размерами 30 – 50 нм. Более подробно формирование подобного рода иерархических структур в золь-гель процессах рассмотрено нами в работе [36].



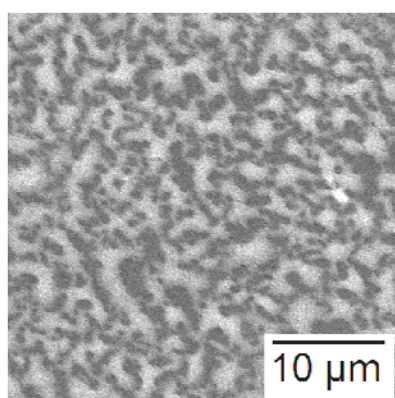
а) *PL0*



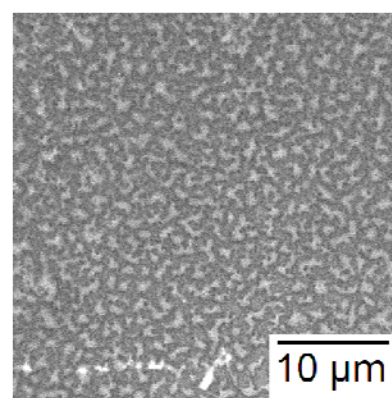
б) *PL1*



в) *PL2*



г) *PL3*



д) *PL4*

Рисунок 10 – РЭМ-изображения поверхности исследуемых образцов

Воздействие плазмы на образцы приводит к заметной перестройке архитектуры поверхности (рисунок 10, б-д), которая может являться следствием твердофазной перекристаллизации, протекающей для мелкодисперсных образцов с кристаллитами размером меньше $3 \mu m$ при температурах, ниже температуры плавления. Прежде всего «мягкие» режимы обработки (мощность источника 250 W) приводили к формированию зернистой структуры с различными размерами агломератов. При использовании азотной плазмы средний размер агломерата составлял $\sim 7 - 10 \mu m$ (рисунок 10, б), а при использовании кислородной – порядка $1 \mu m$ (рисунок 10, в). Использование более «жестких» плазменных режимов провоцировало формирование фрактально-лабиринтных структур, но с меньшими характеристическими размерами, чем у образца *PL0* (рисунок 10, г,д).

Результаты рентгеновского фазового анализа, представленные на рисунке 11, показывают, что во всех типах образцов имеются рефлексы, соответствующие фазе диоксида олова типа «касситерит» (ей отвечают семейства плоскостей (110), (101) и (220)). Также наблюдается интенсивный рефлекс, отвечающий семейству плоскостей (220) кремниевой подложки, на которой сформированы плёнки. Других фаз в образцах обнаружено не было.

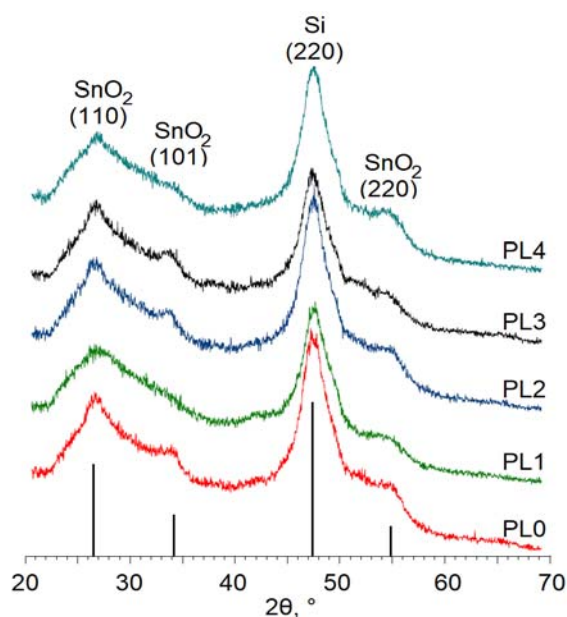


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов

Анализ дифрактограмм показывает, рефлексы, отвечающие SnO_2 сильно уширены и имеют низкую интенсивность. Данный факт может указывать на: 1) аморфность образцов, 2) мелкодисперсность, с размерами кристаллитов меньше 3 нм, 3) наличие микронапряжений в структуре $0,85\text{SnO}_2 - 0,15\text{SiO}_2$ пленки. Однако с учетом термического отжига, проводимого для всех образцов при температуре 600°C , а также исходя из глубины обработки плазмой, небезосновательным является второе предположение. На основании уравнения Шерера были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния D фазы касситерита для каждого образца [37]. Результаты расчёта представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Размеры областей когерентного рассеяния D образцов

Образец	$PL0$	$PL1$	$PL2$	$PL3$	$PL4$
D , nm	1,6	1,1	1,2	1,4	0,9

Анализ результатов показывает, что все режимы плазменной обработки приводят к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния, причём этот эффект наиболее выражен для обработки $PL4$: при её использовании значения D фазы SnO_2 уменьшается практически в 2 раза: с 1,6 nm до 0,9 nm. Следует также отметить, что матрица SiO_2 , которая присутствует в образце (ниже методом XPS показано наличие во всех плёнках ионов Si^{4+}) в рентгеноаморфном состоянии.

На рисунке 12 представлены спектры $\text{Sn}3d$, $\text{O}1s$ и $\text{Si}2p$ для каждой серии изготовленных образцов. Предварительное травление тонкого приповерхностного слоя $0,85\text{SnO}_2 - 0,15\text{SiO}_2$ ионами аргона в камере спектрометра на глубину до 10 нм позволило нивелировать роль вклада адсорбатов, возникших на поверхности вследствие хранения в воздушной атмосфере. Энергетическое положение спектров откалибровано по величине

энергии связи $C1s$, значение которой составляет $285,0\text{ eV}$ и соответствует связи C-C графита [38].

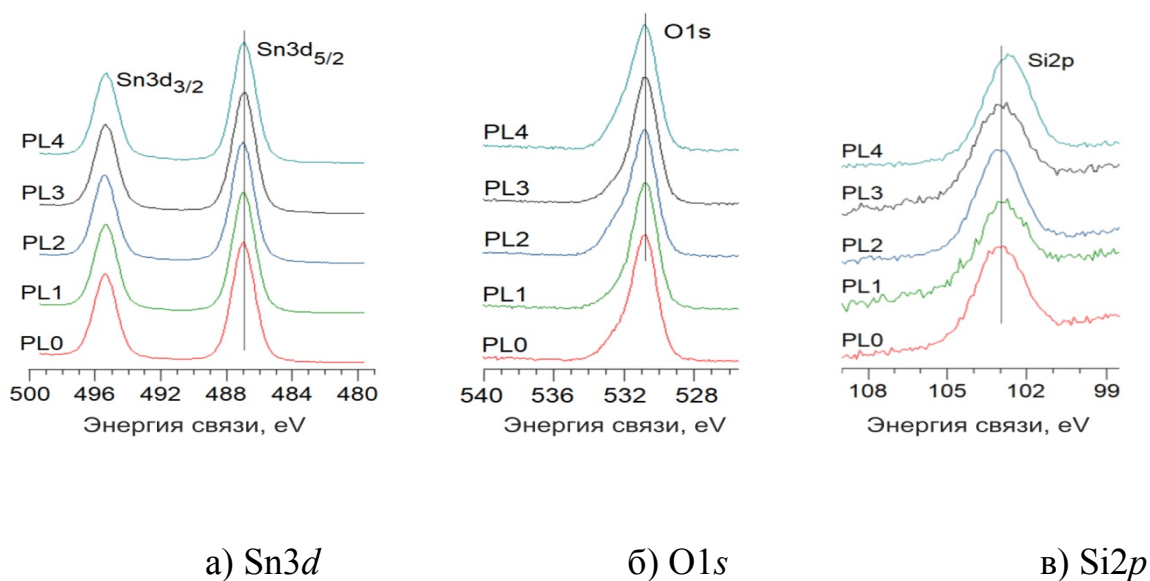
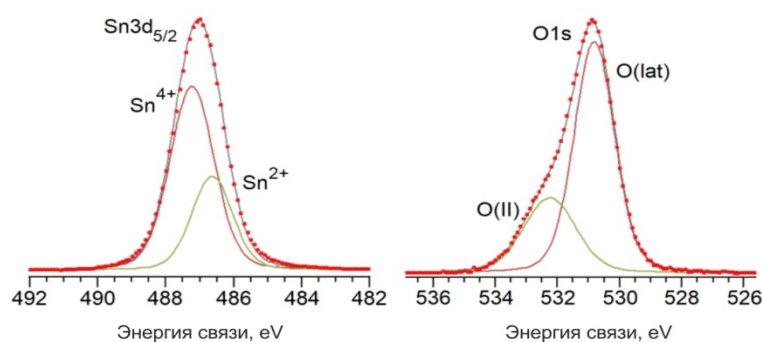


Рисунок 12 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры

Спектр $Sn3d$ (рисунок 12, а) представлен дуплетом с энергиями связи $\sim 495,5\text{ eV}$ и $\sim 487,0\text{ eV}$, соответствующими $Sn3d_{3/2}$ и $Sn3d_{5/2}$. Значение энергий говорит о смешанном валентном состоянии катионов олова и наличии форм Sn^{4+} и Sn^{2+} [39]. На рисунке 13, а для примера представлена деконволюция спектра $Sn3d_{5/2}$ образца $PL2$ на два компонента: высокоэнергетический ($\sim 487,3\text{ eV}$), соответствующий катионам Sn^{4+} и низкоэнергетический ($\sim 486,6\text{ eV}$), соответствующий Sn^{2+} .

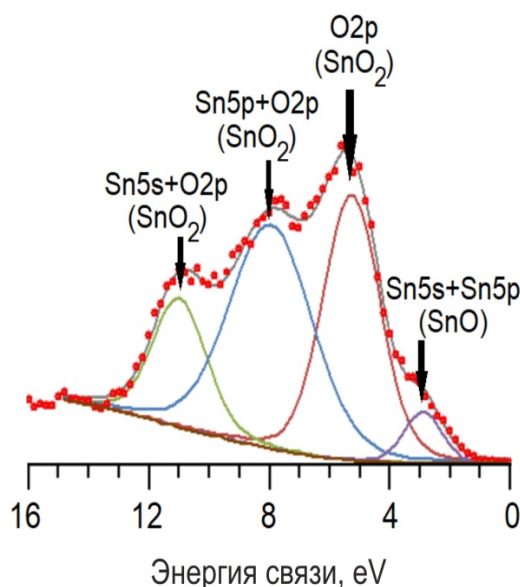


а) Sn3d5/2

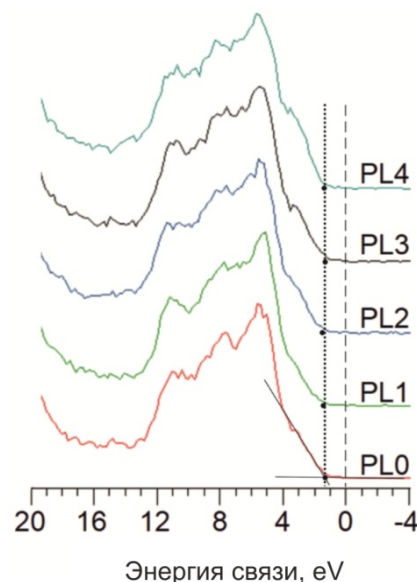
б) O1s

Рисунок 13 – Деконволюция спектров (а) и (б) для образца *PL2*

Следует отметить сложность дифференциации оксидов SnO и SnO₂ по спектрам основных уровней олова из-за близости энергий связи Sn⁴⁺ и Sn²⁺ [40]. Спектр валентной зоны образцов, напротив, содержит в себе особенности как SnO, так и SnO₂, легко отличимые друг от друга – рисунок 14. На рисунке 14, а для примера представлена деконволюция спектра валентной зоны образца *PL0*. В связи с тем, что интерпретация происхождения полос спектра представляет собой дискуссионный вопрос, мы будем придерживаться подхода, описанного в работе [41]. Разложение спектра позволяет выделить четыре компонента с энергиями связи 5,0, 8,0, 11,0, а также 3,0 eV. Первая полоса связана с O2p состояниями, вторая – с гибридными состояниями Sn5s и O2p, а третья – с сильным взаимодействием между Sn5s и O2p орбиталями. Все три компонента относят к катиону Sn⁴⁺ в диоксиде олова. Компонент с энергией связи 3,0 eV является частью валентной зоны SnO и связан с гибридными состояниями Sn5s и Sn5p [42].



а) пример деконволюции для образца *PL0*



б) спектры образцов *PL0 – PL4*

Рисунок 14 – XPS валентной зоны образцов

Спектр $O1s$ для всех серий образцов асимметричен (рисунок 14, б) и может быть разложен на два компонента (рисунок 14 б): $O(lat)$ с энергией связи $\sim 531,0 \text{ eV}$ и $O(II)$ с энергией связи $\sim 532,2 \text{ eV}$. Первый низкоэнергетический компонент соответствует кислороду в окружении катионов олова $Sn-O-Sn$ в кристаллической решетке оксидов SnO и SnO_2 [43]. Высокоэнергетический компонент $O(II)$ может быть связан с анионами кислорода в кристаллической решетке SiO_2 [44], поверхностными гидроокисными группами, адсорбированными на поверхности материала, а также атомными и молекулярными формами кислорода, адсорбированными физически и химически на поверхности диоксида олова [45]. Обработка образца *PL2*, соответствующая использованию кислородной плазмы, приводит к значительной выраженности $O(II)$ компоненты, что, по всей видимости, является следствием нескольких факторов. Более подробная дифференциация форм кислорода на поверхности материала будет проведена на основании количественных данных состава поверхности материала. Спектр $Si2p$ (рисунок 12,с) для всех серий образцов симметричен, его максимум

соответствует энергии связи $103,0 \text{ eV}$, что отвечает кремнию в степени окисления Si^{4+} [46].

Рассмотрим соотношения между элементами, входящими в состав поверхности материала, а также их различными формами. Все необходимые для анализа параметры показаны в таблице 3. Данные по химическому составу образцов представлены без учёта углерода и суммарно приведены к 100%.

Таблица 3 – Химический состав, а также некоторые соотношения элементов и их форм для всех серий образцов

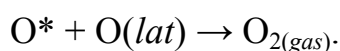
Образец	[Sn], <i>at. %</i>	[Si], <i>at. %</i>	[O], <i>at. %</i>	$\frac{[\text{Sn}]}{[\text{Si}]}$	$\frac{[\text{O}(\text{lat})]}{[\text{O}]}$	$\frac{[\text{Sn}]}{[\text{O}(\text{lat})]}$	$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}]}$	$\frac{2[\text{Si}]}{[\text{O}(\text{II})]}$
<i>PL0</i>	29,3	5,8	64,9	5,1	0,84	0,54	0,15	1,1
<i>PL1</i>	31,3	3,9	64,8	8,0	0,89	0,54	0,15	1,1
<i>PL2</i>	28,0	7,6	64,4	3,7	0,69	0,62	0,39	0,8
<i>PL3</i>	31,6	5,5	62,9	5,7	0,89	0,56	0,21	1,6
<i>PL4</i>	28,7	9,7	61,6	3,0	0,83	0,56	0,21	1,9

Соотношение $[\text{Sn}]/[\text{Si}]$ в исходных образцах составляет 5,1, что несколько больше, чем в исходном золе ($[\text{Sn}]/[\text{Si}] = 4,0$), что говорит о формировании композита $0,83\text{SnO}_x\text{-}0,17\text{SiO}_2$ и соосаждении оксидов, близкому к количественному. Соотношение $\frac{[\text{Sn}]}{[\text{O}(\text{lat})]} = 0,54$ говорит об отклонении от стехиометрии диоксида олова и наличии в кристаллической структуре 15 *at. %* катионов Sn^{2+} от общего содержания олова, а также наличии кислородных вакансий, являющихся преимущественным типом собственных электрически активных точечных дефектов в SnO_2 при нормальных условиях [47]. В предположении того, что предварительное травление образцов ионами аргона в камере спектрометра убирает все поверхностные адсорбаты, соотношение $\frac{2[\text{Si}]}{[\text{O}(\text{II})]} = 1,1$ позволяет утверждать о близком к стехиометрическому состоянию рентгеноаморфного диоксида кремния. Следует отдельно отметить, что при использовании указанных режимов травления возможное восстановление SnO_2 является маловероятным.

Рассмотрим процесс обработки плёнок $\text{SnO}_x\text{-SiO}_2$ индуктивно-связанной азотной плазмой источником с мощностью 250 Вт (образец *PL1*). Из анализа

таблицы 3 видно, что данный тип обработки не приводит к изменениям соотношений $\frac{[Sn]}{[O(lat)]}$, $\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn]}$ и $\frac{2[Si]}{[O(II)]}$, что может говорить о сохранении значений стехиометрии оксидов SnO_x и SiO_2 . Кроме того, рост $\frac{[Sn]}{[Si]}$ до величины 8,0 говорит о преимущественном удалении с поверхности диоксида кремния при практически неизменном SnO_x .

Обработка плёнок индуктивно-связанной кислородной плазмой с мощностью 250 Вт (образец *PL2*) приводит к существенному изменению соотношений между химическими элементами и их формами на поверхности. Прежде всего, рост соотношения $\frac{[Sn]}{[O(lat)]}$ до величины 0,62 может указывать на увеличение доли вклада Sn^{2+} до 39% от общего количества олова, из чего можно сделать вывод об удалении решеточного кислорода и обогащении поверхности материала кислородными вакансиями. Возможное окисление Sn^{2+} атомарным кислородом при используемых параметрах плазменной обработки, по всей видимости, вносит меньший вклад в сравнении с удалением решеточного кислорода. Вероятно, это связано с наличием в плазме химически активного атомарного кислорода O^* , вступающего в реакцию с кислородом кристаллической решетки с образованием устойчивой молекулы O_2 :



Отсутствие существенных изменений соотношения и $\frac{2[Si]}{[O(II)]}$ по сравнению с исходным образцом *PL0* говорит о слабом взаимодействии кислородной плазмы и диоксида кремния. При этом величина $[Sn]/[Si] = 3,7$ указывает на формирование композита $0,79SnO_x-0,21SiO_2$, что несколько отличается от соотношения компонентов в исходном золе и, по всей видимости, является следствием частичного травления поверхности в ходе которого преимущественно удаляется SnO_x . Это предположение соответствует изменению морфологии поверхности образцов (рисунок 11, в)

Увеличение мощности высокочастотного источника индуктивно-связанной азотной плазмы до 500 *W* (образец *PL3*) приводит к более заметным изменениям поверхности исследуемого материала по сравнению с мощностью в 250 *W*. Во-первых, рост соотношения $\frac{[Sn]}{[O(lat)]}$ с 0,54 до 0,56 приводит к увеличению вклада доли формы Sn^{2+} в общее содержание Sn в образце с 15% до 21%, что говорит о формировании на поверхности кислородных вакансий в подрешетке SnO_x . Во-вторых, существенное увеличение $\frac{2[Si]}{[O(II)]}$ с 1,1 до 1,6 совместно с практически неизменным соотношением $\frac{[Sn]}{[Si]}$ говорит об удалении кислорода из диоксида кремния, в результате которого оставшиеся катионы Si не стравливаются в окружающую среду, а переходят в матрицу SnO_x , замещая катионы олова с образованием связей $-Sn-O-Si-$ [48]. Вероятно, повышенная мощность источника плазмы позволяет происходить переходам данного рода. Вместе с тем следует отметить, что из-за различий радиусов катионов Sn^{4+} и Si^{4+} (71 *pm* и 42 *pm* соответственно) в материале могут возникать локальные механические напряжения.

Подключение второго высокочастотного источника индуктивно-связанной азотной плазмы мощностью 10 Вт к основному с мощностью 250 Вт имеет ряд особенностей воздействия на поверхность плёнок SnO_x-SiO_2 (образец *PL4*). Как и в случае использования одного источника мощностью 500 Вт, в образцах наблюдается увеличение соотношения $\frac{[Sn]}{[O(lat)]}$ с 0,54 до 0,56, что также говорит о росте вклада формы Sn^{2+} в общее содержание Sn в образце с 15% до 21%. При этом наблюдается значительное увеличение $\frac{2[Si]}{[O(II)]}$ до 1,9 с одновременным уменьшением энергии связи $Si2p$ с 103,01 *eV* до 102,72 *eV*. Вероятно, это говорит об уходе с диоксида кремния кислорода и формировании катионов Si в дефиците соседей.

Следует также отметить, что все виды использованных обработок (*PL1* – *PL4*) не приводят к изменению положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны – рисунок 14, б (пиннинг уровня Ферми). Подробно этот эффект рассмотрен в работах [49,50].

Экспериментально установлено, что для всех типов образцов фотокаталитическое разложение раствора бриллиантового зеленого является реакцией псевдопервого порядка, т.е. подчиняется кинетическому уравнению $c(\tau) = c_0 \exp(-k\tau)$, где $c(\tau)$ – концентрация красителя в момент времени τ ; c_0 – исходная концентрация; k – константа скорости реакции. Рассчитанные значения констант скорости для каждого из образцов приведены в таблице 4. Следует отметить, что по своему характеру данные величины являются относительными (поскольку зависят как объема раствора, непосредственно находящегося в контакте с образцом, так и от площади и толщины пленки и т.д.), а, следовательно, отражают качественное изменение каталитической активности поверхности.

Таблица 4 – Константы скорости реакции разложения бриллиантового зеленого

Образец	$k, \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
<i>PL0</i>	$4,8 \pm 0,05$
<i>PL1</i>	$48 \pm 0,05$
<i>PL2</i>	$5,5 \pm 0,05$
<i>PL3</i>	$4,0 \pm 0,05$
<i>PL4</i>	$4,1 \pm 0,05$

Для анализа полученных результатов рассмотрим основные изменения свойств плёнок, появившиеся в результате плазменной обработки и вносящие вклад в эффективность фотокаталитических процессов:

- рост аморфизации материала. Известно, что увеличение степени аморфности материала отрицательно сказывается на фотокаталитических свойствах материала [51]. Вероятно, это связано с формированием в запрещенной зоне локализованных состояний, являющихся центрами рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [52];

- формирование в приповерхностном слое вакансий в подрешетке кислорода [53].

Мной установлено, что их наличие на поверхности диоксида олова улучшает фотокаталитическую активность материал. Во-первых, данный тип вакансий является центром захвата фотогенерированных дырок, предотвращающим рекомбинацию. Во-вторых, кислородные вакансии являются центрами захвата частиц из окружающей атмосферы, например, растворенного молекулярного кислорода.

Формирование гетероперехода $\text{SnO}_2\text{-SnO}$, на котором происходит эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда [54]. Таким образом, результирующее значение константы скорости реакции

фотокаталитического окисления определяется доминирующим из всей совокупности факторов.

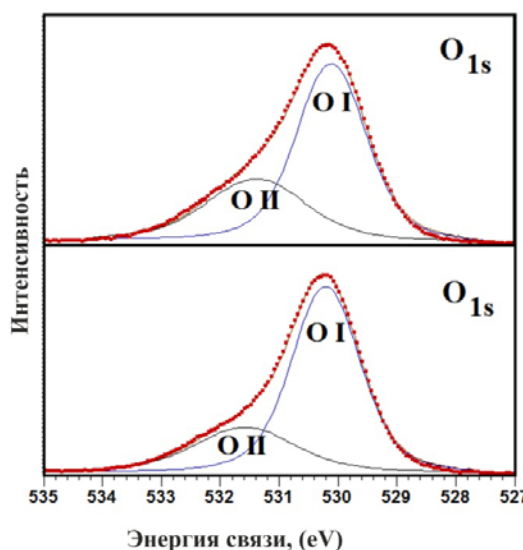
Обработка азотной плазмой во всех случаях либо не приводит к изменению фотокаталитических свойств (*PL1*), либо ухудшает их (*PL3*, *PL4*). Это, вероятно, связано с решающим вкладом роста аморфизации материала при его обработке и малой долей форм Sn^{2+} и SnO соответственно. Режим кислородной плазмы *PL2*, напротив, единственный из всех типов обработок приводит к росту фотокаталитической активности. При использовании этого режима доля поверхностной формы Sn^{2+} достигает $\sim 40\%$, что говорит о формировании гетероперехода $\text{SnO}_2\text{-SnO}$ и высокой концентрации кислородных вакансий. По всей видимости эти два фактора перекрывают негативное влияние аморфизации материала.

3.2 Исследование порошков оксида цинка

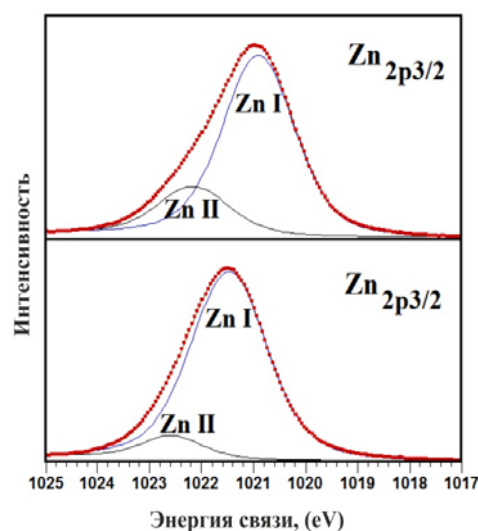
Образцы порошков оксида цинка, подвергнутых размолу 1, 2 и 5 часов были исследованы методом РФЭС. На рисунке 15 представлены РФЭС-спектры O_{1s} и $\text{Zn}_{2p3/2}$ уровней для исходных образцов, не подвергавшихся механической обработке, до и после травления в течение 30 секунд пучком ионов Ar^+ .

Сигнал $\text{Zn}_{2p3/2}$ состоит из двух компонент: доминирующей с более низкой энергией связи 1020,9 эВ (Zn I) и более слабой с энергией связи 1022,2 эВ (Zn II). Компонента Zn I может быть отнесена к катионам цинка Zn^{2+} или атомам Zn в связи Zn-O . Компонента Zn II отвечает катионам цинка со степенью окисления, превышающей 2 или одной из связей Zn-O , окруженной кислородными вакансиями [55].

Сигнал O_{1s} также состоит из двух компонент, расположенных на 530,1 эВ (O I) и 531,4 эВ (O II). Доминирующий компонент O I с низкой энергией связи относится к связи O-Zn , а компоненту O II связывают как с общим дефицитом кислорода в материале (по сути, связь O-Zn в окружении кислородных вакансий) [56], так и с наличием поверхностных гидроксильных групп OH .



а) РФЭС-спектр O_{1s}



б) РФЭС-спектр $Zn_{2p3/2}$

Рисунок 15 – РФЭС-спектры O_{1s} и $Zn_{2p3/2}$ исходных образцов до травления (верхние рисунки) и после травления в течение 30 сек. ионами Ar^+

В таблицах 5 и 6 представлены некоторые количественные характеристики спектров исходных образцов. Видно, что в результате травления поверхности ионами аргона доля форм Zn II и O II уменьшается, что можно связать с удалением поверхностного дефектного слоя образцов, а также десорбцией атмосферных газов.

Таблица 5 – Параметры O_{1s} образцов, полученные методом РФЭС

Образец	Параметры	До травления		После травления	
		O I	O II	O I	O II
0 ч	E, eV	530,093	531,352	530,210	531,582
	$At. \%$	66,7	33,3	74,12	25,88
1 ч	E, eV	529,891	531,420	529,972	531,596
	$At. \%$	79,09	20,91	83,85	16,15
3 ч	E, eV	530,216	531,503	530,545	532,090
	$At. \%$	63,50	36,50	79,52	20,48
5ч	E, eV	529,933	531,336	530,551	532,211
	$At. \%$	69,07	30,93	83,29	16,71

На рисунке 16 представлены РФЭС-спектры O_{1s} образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (картинки слева) и после травления (картинки справа) в течение 30 с ионами Ar^+ , а в таблице 2 – некоторые количественные характеристики данных спектров.

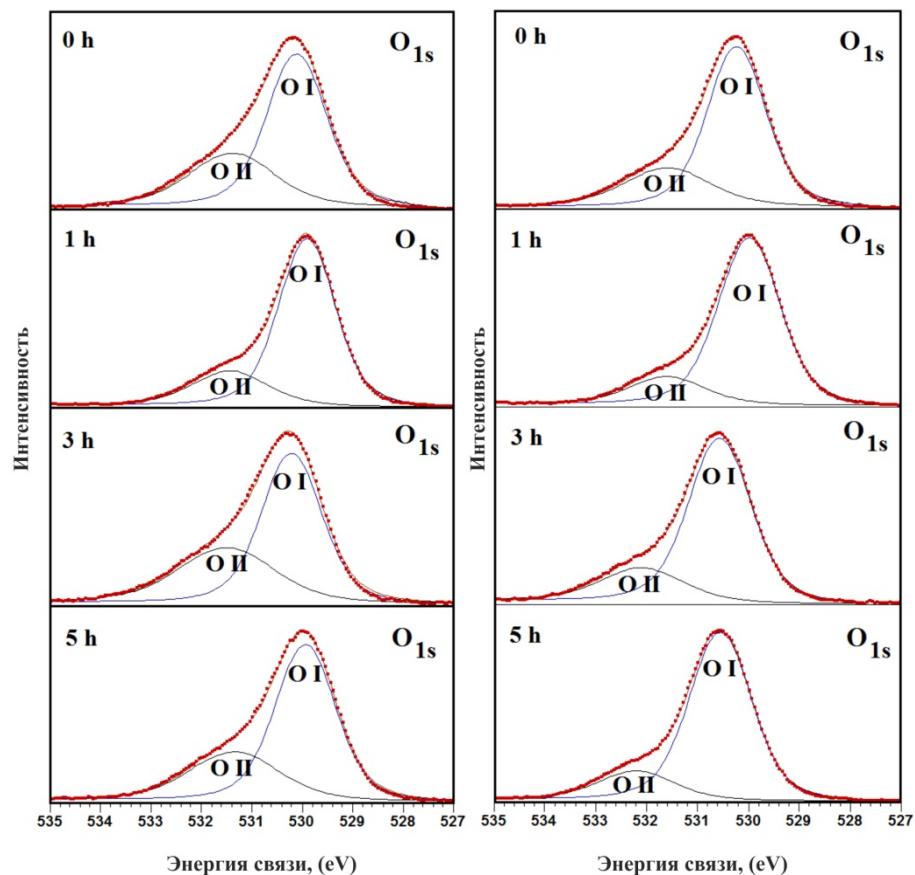


Рисунок 16 – РФЭС-спектры O_{1s} образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (картинки слева) и после травления (картинки справа) в течение 30 с ионами Ar^+

На рисунке 17 представлены РФЭС-спектры $Zn_{2p3/2}$ образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (картинки слева) и после травления (картинки справа) в течение 30 с ионами Ar^+ , а в таблице 4 – некоторые количественные характеристики данных спектров.

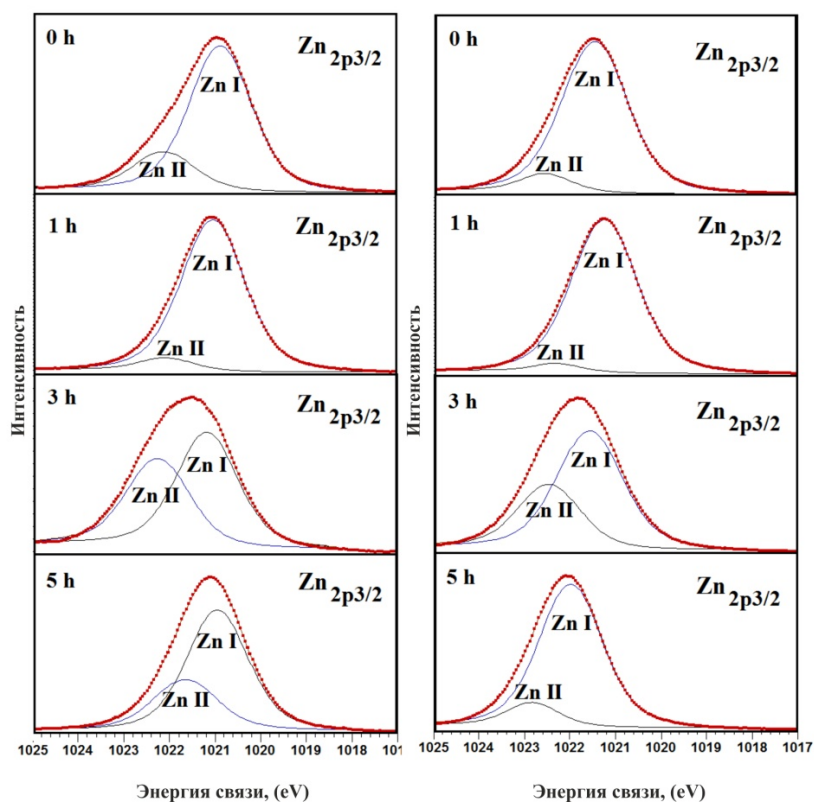
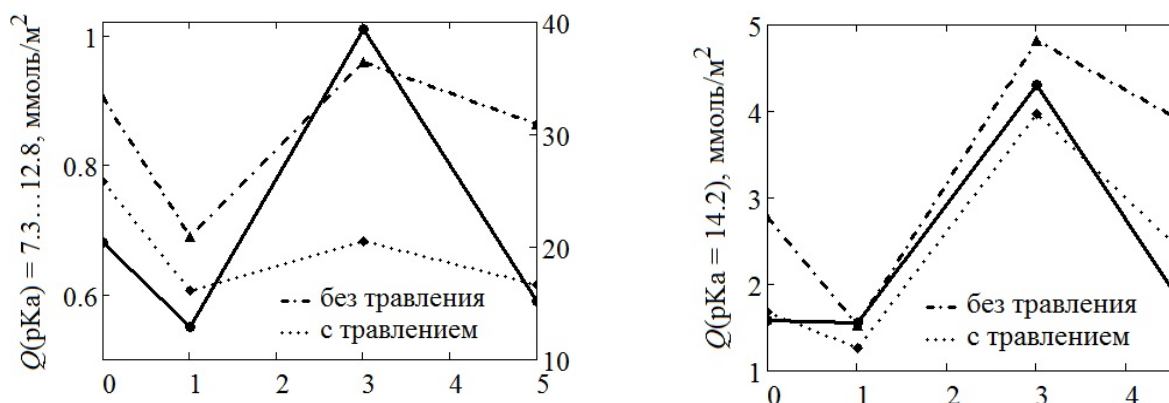


Рисунок 17 – РФЭС-спектры $Zn_{2p_{3/2}}$ исходных образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (рисунки слева) и после травления (рисунки справа) в течение 30 с ионами Ag^+

Таблица 6 – Параметры $Zn_{2p_{3/2}}$ образцов, полученные методом РФЭС

Образец	Параметры	До травления		После травления	
		Zn I	Zn II	Zn I	Zn II
0 ч	E, eV	1020,903	1022,166	1021,469	1022,579
	$At. \%$	79,97	20,03	92,27	7,73
1 ч	E, eV	1021,052	1022,103	1021,242	1022,320
	$At. \%$	93,97	6,03	96,97	3,03
3 ч	E, eV	1021,183	1022,261	1021,556	1022,458
	$At. \%$	56,80	43,20	66,56	33,44
5 ч	E, eV	1020,947	1021,650	1021,982	1022,830
	$At. \%$	69,66	30,34	88,56	11,44

Проанализируем полученные результаты РФЭС совместно с данными по адсорбции кислотно-основных индикаторов. Поскольку интенсивность формы кислорода О II на спектрах РФЭС пропорциональна количеству находящихся на поверхности гидроксильных групп, рассмотрим корреляцию между атомной долей формы О II от общего количества кислорода и суммарным количеством адсорбционных центров с $pKa = 7,3...12,8$, характеризующих основные центры типа Бренстеда (ОН-группы). На рисунке 18, а представлены зависимости концентрации адсорбционных центров с $pKa = 7,3...12,8$ (сплошная линия, левая ось ординат) и атомные доли кислорода в форме О II (правая ось ординат, штрихпунктирная линия – без травления Ag^+ , точечная линия – после травления Ag^+ в течение 30 с) от времени механоактивации образцов.



а) $pKa = 7,3...12,8$ и атомные доли кислорода в форме О II от времени механоактивации образцов; б) $pKa = 14,2$ и атомные доли цинка в форме Zn II от времени механоактивации образцов

Рисунок 18 – Зависимости концентрации адсорбционных центров

Из рисунка видно, что все три зависимости изменяются симбатно. После одного часа механоактивации доля кислорода в форме О II сокращается, затем, после трехчасового диспергирования возрастает и после 5 часов размола снова уменьшается. Данная закономерность прослеживается как для

образцов, подвергнутых травлению, так и без травления Ar^+ . Этот результат коррелирует с данными о поверхностной плотности гидроксильных групп, полученными с помощью метода адсорбции кислотно-основных индикаторов.

Как было отмечено ранее, компонент РФЭС-спектра цинка Zn II характеризует катионы цинка, находящиеся в дефиците соседей кислорода, что позволяет говорить о корреляции между интенсивностью Zn II и концентрацией кислотных центров типа Льюиса на поверхности порошков. На рисунке 18, б представлены зависимости концентрации адсорбционных центров с $pK_a = 14,2$ (сплошная линия, левая ось ординат) и атомные доли цинка в форме Zn II (правая ось ординат, штрихпунктирная линия – без травления Ar^+ , точечная линия – после травления Ar^+ в течение 30 с) от времени механоактивации образцов.

Из рисунка видно, что, как и в случае формы кислорода O II , все три зависимости также изменяются симбатно. После одного часа диспергирования порошков концентрация кислотных центров типа Льюиса несколько сокращается, по прошествии трех часов – резко возрастает, а через пять часов механоактивации уменьшается до значений, близких к исходным. Аналогичным образом себя ведут зависимости атомной доли формы Zn II .

Следует также отметить, что у образцов, подвергнутых травлению ионами аргона, наблюдается смещение максимумов интенсивности форм O I и O II в сторону меньшей энергии связи (особенно, это заметно для образцов, механоактивированных 3 и 5 часов). Для формы O I это говорит об общем росте дефектности структуры, а для формы O II об ослаблении связи с катионом Zn^{2+} , что находит подтверждение в данных метода адсорбции кислотно-основных индикаторов.

4 Анализ условий труда инженера исследователя в сфере физико-химических разработок

Работа инженера-исследователя в области нанотехнологии, в частности разработка методов получения, исследования и контроля параметров наноструктур, требует взаимодействия с различным технологическим и исследовательским оборудованием.

Помещение, в котором находится рабочее место инженера-исследователя, является научно-исследовательской лабораторией: потолок белого цвета, стены окрашены светло-зеленой краской, пол покрыт линолеумом цвета дерева. Для обеспечения нормальных условий труда размеры помещения (площадь, объем) должны соответствовать количеству работающих и размещенному в них комплексу технологических и исследовательских средств. Санитарно-гигиенические нормы устанавливают на одного работающего: объем помещения не менее $19,5 \text{ м}^3$; площадь помещения, выгороженного стенами или глухими перегородками не менее 6 м^2 , кроме того должны соблюдаться требования на температуру (ГОСТ 12.1.005-88), освещение (ГОСТ 12.1.004-83), изоляцию от шумов (ГОСТ 12.1.003-83), чистоту воздуха (ГОСТ 12.1.005-88) и другие. Важную роль играет планировка рабочего места, которая должна удовлетворять требованиям удобства выполнения работ, экономии энергии и времени оператора, рационального использования производственных площадей и удобства обслуживания устройств ЭВМ, соблюдение правил охраны труда.

Научно-исследовательская работа инженера-исследователя осуществляется на рабочих местах, представляющих собой прямоугольные столы стандартного размера (1500x700) мм, с расположенными на них комплектами оборудования.

Рабочее место предназначено для исследования наноструктурированных материалов методом атомно-силовой микроскопии и оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;

- атомно-силовым микроскопом *Solver P47*.

Инженер-исследователь при работе в научно-исследовательской лаборатории может сталкивается с воздействием различных вредных факторов, таких как:

- повышенная или пониженная температура воздуха (ГОСТ 12.1.005-88);
- чрезмерная запыленность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);
- повышенная или пониженная влажность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);
- превышающий допустимые нормы уровень шума (ГОСТ 12.1.036 - 81);
- недостаточная естественная или искусственная освещенность рабочего места (СНиП 23- 05- 95);
- превышающий допустимые нормы уровень электромагнитного излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- превышающий допустимые нормы уровень статического электричества (ГОСТ 12.1.045-84);
- превышающий допустимые нормы уровень ионизирующего излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- опасность поражения электрическим током (ГОСТ 12.1.030.- 81);
- пожароопасность (ГОСТ 12.1.004-91)
- нервно - эмоциональные перегрузки;
- умственное перенапряжение;
- перенапряжение зрительного аппарата;

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 в помещении предельно-допустимой является температура воздуха $T = 30 \div 31^{\circ}\text{C}$ при относительной влажности воздуха около 85% или $T = 40^{\circ}\text{C}$ при влажности воздуха 40%, скорость ветра не боле 0,2 м/с. Микроклимат научно-исследовательской лаборатории (температура, запыленность воздуха, влажность), в которой проводились исследования, соответствует нормативному документу:

- температура воздуха от 18 до 25°C:

- относительная влажность воздуха не более 60%;
- скорость ветра 0,1 м/с.

Уровень шума на рабочем месте в научно-исследовательской лаборатории не превышает 60 дБА и составляет 45 дБА, что не превышает предельно-допустимые нормы и соответствует ГОСТ 12.1.012-90.

Допустимые значения параметров электромагнитных излучений устанавливаются ГОСТ 12.1.045-84. В научно-исследовательской лаборатории на рабочем месте инженера-исследователя используются жидкокристаллические мониторы *Samsung*, 17-ти дюймовые, 75 Гц, разрешением 1360x768, которые удовлетворяют требованиям стандарта ТСО-99, т.е. обладает пониженным уровнем электромагнитного излучения, кроме того соблюдается режим труда и отдыха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в магистерской диссертационной работе проведены исследования поверхностных свойств металлооксидных материалов методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Так же были проведены исследования фазового состава всех образцов методом рентгеновского фазового анализа. Установлено что плазменная обработка пленок $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ во всех режимах приводит к росту аморфизации материала и уменьшению размера нанокристаллитов. Тем не менее, существуют оптимальные режимы обработки пленок позволяющие достичь максимальной поверхностной дефектности с точки зрения формирования вакансий в подрешетке кислорода. Такие материалы имеют перспективу применения в фотокатализаторах с повышенной эффективностью в солнечном свете а так же при изготовлении сенсорных элементов обнаружения газов-восстановителей.

Результаты исследования поверхности порошков оксида цинка показывают, что несмотря на то что размер зерна монотонно уменьшается с ростом продолжительности размола, кислотно-основанные и донорно-акцепторные свойства меняются не линейно все это подчеркивает научную и практическую значимость проведенных исследований с точки зрения оптимизации свойств полупроводниковых широкозонных оксидов для применения в электронике и наноэлектронике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jain V., Biesinger M. C., Linford M. R. *The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans* // *Applied Surface Science*. – 2018. – Т. 447. – С. 548-553.
2. Zavorotynska O. et al. *Combined X-ray and Raman studies on the effect of cobalt additives on the decomposition of magnesium borohydride* // *Energies*. – 2015. – Т. 8. – №. 9. – С. 9173-9190.
3. dos Santos Farias M. A., Soares F. L. F., Carneiro R. L. *Crystalline phase transition of ezetimibe in final product, after packing, promoted by the humidity of excipients: Monitoring and quantification by Raman spectroscopy* // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2016. – Т. 121. – С. 209-214.
4. Bartoš I., Romanyuk O. *Polarity of wurtzite crystals by photoelectron diffraction* // *Applied surface science*. – 2014. – Т. 315. – С. 506-509.
5. Breeson A. C. et al. *Phase quantification by X-ray photoemission valence band analysis applied to mixed phase TiO₂ powders* // *Applied Surface Science*. – 2017. – Т. 423. – С. 205-209.
6. Krishna D. N. G. et al. *Phase identification in binary mixture of nanopowders from deconvoluted valence band spectra using X-ray photoelectron spectroscopy: Case study with iron oxide and titania polymorphs* // *Applied Surface Science*. – 2018. – Т. 462. – С. 932-943.
7. Mazumder M. A. J. *Global impact of corrosion: occurrence, cost and mitigation* // *Glob. J. Eng. Sci.* – 2020. – Т. 5. – №. 4. – С. 1-5.
8. Visnapuu M. L., Duzdevich D., Greene E. C. *The importance of surfaces in single-molecule bioscience* // *Molecular BioSystems*. – 2008. – Т. 4. – №. 5. – С. 394-403.
9. Hermann K., Bagus P. S., Nelin C. J. *Size dependence of surface cluster models: CO adsorbed on Cu (100)* // *Physical Review B*. – 1987. – Т. 35. – №. 18. – С. 9467.

10. Bagus P. S. et al. Atomic many-body effects for the p-shell photoelectron spectra of transition metals // *Physical Review Letters*. – 2000. – T. 84. – №. 10. – C. 2259.
11. Bagus P. S. et al. The complex core level spectra of CeO₂: An analysis in terms of atomic and charge transfer effects // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – T. 487. – №. 4-6. – C. 237-240.
12. Bagus P. S. et al. Spin-orbit coupling in actinide cations // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – T. 546. – C. 58-62.
13. Bagus P. S., Nelin C. J., Ilton E. S. Theoretical modeling of the uranium 4f XPS for U (VI) and U (IV) oxides // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – T. 139. – №. 24.
14. Mulliken R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations // *The Journal of Chemical Physics*. – 1955. – T. 23. – №. 12. – C. 2338-2342.
15. Van Mourik T. et al. The effect of basis set superposition error (BSSE) on the convergence of molecular properties calculated with the correlation consistent basis sets // *Advances in Quantum Chemistry*. – Academic Press, 1998. – T. 31. – C. 105-135.
16. Uhrberg R. I. G., Zhang H. M. High-resolution photoemission studies of adsorbates and overlayers on semiconductor surfaces // *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. – 2004. – T. 137. – C. 205-210.
17. Zhang F. et al. Ultraviolet photoemission spectroscopy and Kelvin probe measurements on metal halide perovskites: Advantages and pitfalls // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – T. 10. – №. 26. – C. 1903252.
18. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *Journal of applied physics*. – 2005. – T. 98. – №. 4.
19. Zhang L. et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids) // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2007. – T. 9. – C. 479-489.

20. Shahmoradi B. et al. *In situ surface modification of molybdenum-doped organic-inorganic hybrid TiO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions and treatment of pharmaceutical effluent* // *Environmental technology*. – 2010. – T. 31. – №. 11. – C. 1213-1220.
21. Nuruddin A., Abelson J. R. *Improved transparent conductive oxide/p⁺/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth* // *Thin Solid Films*. – 2001. – T. 394. – №. 1-2. – C. 48-62.
22. Wang Z. L., Song J. *Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays* // *Science*. – 2006. – T. 312. – №. 5771. – C. 242-246.
23. Janotti A., Van de Walle C. G. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor* // *Reports on progress in physics*. – 2009. – T. 72. – №. 12. – C. 126501.
24. Willander M. et al. *Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers* // *Nanotechnology*. – 2009. – T. 20. – №. 33. – C. 332001.
25. Costa-Krämer J. L. et al. *Nanostructure and magnetic properties of the MnZnO system, a room temperature magnetic semiconductor?* // *Nanotechnology*. – 2005. – T. 16. – №. 2. – C. 214.
26. Schwartz D. A. et al. *Magnetic quantum dots: synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co²⁺-and Ni²⁺-doped ZnO nanocrystals* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125. – №. 43. – C. 13205-13218.
27. Viswanatha R. et al. *Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals* // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – T. 108. – №. 20. – C. 6303-6310.
28. Dietl T. et al. *Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors* // *science*. – 2000. – T. 287. – №. 5455. – C. 1019-1022.
29. Wang Q., Sun Q., Jena P. *Ligand induced ferromagnetism in ZnO nanostructures* // *The Journal of chemical physics*. – 2008. – T. 129. – №. 16.

30. Lian Y. et al. Characterization of scrutinyite SnO₂ and investigation of the transformation with ¹¹⁹Sn NMR and complex impedance method //AIP Advances. – 2018. – T. 8. – №. 12.
31. Das O. R. et al. Highly active carbon supported Sn/SnO₂ photocatalysts for degrading organic dyes //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – T. 1086. – №. 1. – C. 012011.
32. Mallik A. et al. Single step synthesis of reduced graphene oxide/SnO₂ nanocomposites for potential optical and semiconductor applications //Materials Science and Engineering: B. – 2021. – T. 264. – C. 114938.
33. Stöwe K., Weber M. Niobium, tantalum, and tungsten doped tin dioxides as potential support materials for fuel cell catalyst applications //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2020. – T. 646. – №. 18. – C. 1470-1480.
34. Lian Y. et al. Characterization of scrutinyite SnO₂ and investigation of the transformation with ¹¹⁹Sn NMR and complex impedance method //AIP Advances. – 2018. – T. 8. – №. 12.
35. Mäntele, W., & Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 173, 965-968.
36. Pronin, I. A., & Goryacheva, M. V. (2013). Principles of structure formation and synthesis models produced by the sol–gel method SiO₂–MexOy nanocomposites. Surface and Coatings Technology, 235, 835-840.
37. Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. Nature nanotechnology, 6(9), 534-534.
38. Morar, J. F., Himpsel, F. J., Hollinger, G., Jordon, J. L., Hughes, G., & McFeely, F. R. (1986). C 1s excitation studies of diamond (111). II. Unoccupied surface states. Physical Review B, 33(2), 1346.
39. Wang, H., Dou, K., Teoh, W. Y., Zhan, Y., Hung, T. F., Zhang, F., ... & Rogach, A. L. (2013). Engineering of facets, band structure, and gas sensing properties of hierarchical Sn²⁺-doped SnO₂ nanostructures. Advanced Functional Materials, 23(38), 4847-4853.

40. Sherwood, P. M. A. (1990). *Valence-band spectra of tin oxides interpreted by X α calculations. Physical Review B*, 41(14), 10151.
41. Akgul, F. A., Gumus, C., Ali, O. E., Farha, A. H., Akgul, G., Ufuktepe, Y., & Liu, Z. (2013). *Structural and electronic properties of SnO₂. Journal of Alloys and Compounds*, 579, 50-56.
41. De Padova, P., Larciprete, R., Ottaviani, C., Quaresima, C., Perfetti, P., Borsella, E., ... & Prince, K. (1996). *Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy of the O (2s) core level as a tool for monitoring the reducing effects of ion bombardment on SnO₂ thin films. Applied surface science*, 104, 349-353.
42. Kwoka, M., Ottaviano, L., Passacantando, M., Santucci, S., Czempik, G., & Szuber, J. (2005). *XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation. Thin Solid Films*, 490(1), 36-42.
43. Jimenez, V. M., Mejias, J. A., Espinós, J. P., & González-Elipe, A. R. (1996). *Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO₂ deposited on SiO₂. Surface science*, 366(3), 545-555.
44. Meng, F., Liao, Z., Xing, C., Yuan, Z., Zhang, R., Zhu, H., & Li, J. (2022). *Preparation of SnO₂/SiO₂ nanocomposites by sol-gel method for enhancing the gas sensing performance to triethylamine. Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162189.
45. El-Fiqi, A. (2022). *Sol—gel synthesis, properties and protein loading/delivery capacity of hollow bioactive glass nanospheres with large hollow cavity and mesoporous shell. Frontiers of Materials Science*, 16(3), 220608.
46. Jarzebski, Z. M., & Marton, J. P. (1976). *Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure. Journal of the electrochemical Society*, 123(7), 199C.
47. Jimenez, V. M., Mejias, J. A., Espinós, J. P., & González-Elipe, A. R. (1996). *Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO₂ deposited on SiO₂. Surface science*, 366(3), 545-555.
48. Simakov, V., Voroshilov, A., Grebennikov, A., Kucherenko, N., Yakusheva, O., & Kisin, V. (2009). *Gas identification by quantitative analysis of*

conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(2), 456-461.

49. Szuber, J., & Czempik, G. (1997). Photoemission yield study of the fermi level position on the clean SnO₂ (110) surface exposed to oxygen. *Vacuum*, 48(3-4), 289-IN5.

50. Pronin, I. A., Kaneva, N. V., Bozhinova, A. S., Averin, I. A., Papazova, K. I., Dimitrov, D. T., & Moshnikov, V. A. (2014). Photocatalytic oxidation of pharmaceuticals on thin nanostructured zinc oxide films. *Kinetics and Catalysis*, 55, 167-171.

51. Mott, N. F., Davis, E. A., & Street, R. A. (1975). States in the gap and recombination in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 32(5), 961-996.

52. Wang, H., Dou, K., Teoh, W. Y., Zhan, Y., Hung, T. F., Zhang, F., ... & Rogach, A. L. (2013). Engineering of facets, band structure, and gas sensing properties of hierarchical Sn²⁺-doped SnO₂ nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 23(38), 4847-4853.

53. Santhi, K., Rani, C., & Karuppuchamy, S. (2016). Synthesis and characterization of a novel SnO/SnO₂ hybrid photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 662, 102-107.

54. Chen, Y. Y., Hsu, J. C., Lee, C. Y., & Wang, P. W. (2013). Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method. *Journal of Materials Science*, 48(3), 1225-1230.

55. Zhang, P. F., Liu, X. L., Wei, H. Y., Fan, H. B., Liang, Z. M., Jin, P., ... & Wang, Z. G. (2007). Rapid thermal annealing properties of ZnO films grown using methanol as oxidant. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(19), 6010

56. Meng, L. J., de Sá, C. P. M., & Dos Santos, M. P. (1994). Study of the structural properties of ZnO thin films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied surface science*, 78(1), 57-61.

Приложение А
(обязательное)
Задание на ВКР магистра

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)

«22» мар 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 22ПДм1 факультета ФИТЭ
Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и нанoeлектроника»
Магистерская программа «Нано- и микроэлектроника» Булаев Андрей Николаевич
(фамилия, инициалы)
2. Руководитель Пронин Игорь Александрович
(фамилия, инициалы)
3. Тема выпускной работы «Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии»
Тема утверждена приказом ПГУ № 1059/0 от «30» 11 2022 г.
4. Техническое задание на выпускную работу (разработать, исследовать (назначение объекта разработки, исследования), исходные данные, граничные условия разрабатываемого или исследуемого объекта, условия эксплуатации и т.д.)
Исследовать поверхностные свойства пленок и порошков на основе оксидов цинка и олова методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой электронной спектроскопии. Установить корреляции между дефектностью поверхности материалов и технологическими режимами синтеза. Основные параметры:
 - 1 Материалы – ZnO , $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$;
 - 2 Подложка плёнок – кремний монокристаллический;
 - 3 Размер кристаллитов – 1 – 30 нм;
 - 4 Стехиометрия – 0,9 – 1,1.
5. Объем и содержание основной части выпускной работы
 - 5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)
 - 1 Литературный обзор;
 - 1.1 Обзор методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для анализа поверхности металлооксидов;
 - 1.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: обзор метода;
 - 1.3 Интерпретация спектров;
 - 1.4 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия: обзор метода;
 - 2 Металлооксидные материалы: исследование свойств;
 - 2.1 Оксид цинка – поверхностные и объёмные свойства;

2.2 Свойства диоксида олова;

2.3 Исследование свойств порошков оксида цинка;

3 Исследование поверхности оксида цинка методами РФЭС и УФЭС;

3.1 Исследование слоев диоксида олова

3.2 Исследование порошков оксида цинка

4 Анализ условий труда инженера исследователя в сфере физико-химических разработок

5.2. Иллюстративная часть (перечень и название слайдов презентации)

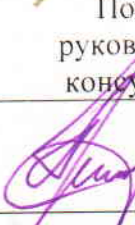
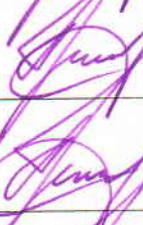
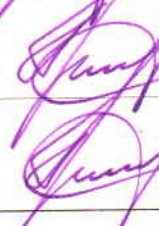
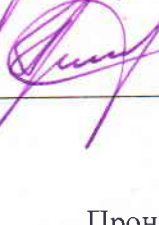
Титульный слайд	Слайд 1
Цель исследования	Слайд 2
Задачи, объект и предмет исследования	Слайд 3
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Слайд 4
Спектры Sn 3d плёнок	Слайд 5
Спектры O 1s плёнок	Слайд 6
Спектры УФЭС плёнок	Слайд 7
Спектры Zn 2p и O 1s исходных порошков	Слайд 8
Спектры O 1s порошков	Слайд 9
Корреляционные зависимости спектров	Слайд 10
Заключительный слайд	Слайд 11

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный план по выполнению выпускной работы магистра

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Литературный обзор	20%	22.05.2024	
Металлооксидные материалы: исследование свойств	30%	23.05.2024	
Исследование поверхности оксида цинка методом РФЭС	15%	25.05.2024	
Исследование поверхности оксида цинка методом УФЭС	20%	27.05.2024	
Анализ условий труда инженера исследователя в сфере физико-химических разработок	10%	30.05.2024	
Оформление пояснительной записки ВКР	5%	01.06.2024	

Дата выдачи задания «22» мая 2024 г.

Руководитель выпускной работы

подпись

Пронин И.А.
фамилия, инициалы

Задание к исполнению принял

подпись

Булаев А.Н.
фамилия, инициалы

«22» мая 2024 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета

подпись

Кревчик В.Д.
фамилия, инициалы

«10» 06 2024 г.

Приложение Б

(обязательное)

Заявление о проверке ВКР на оригинальность с использованием системы
«Антиплагиат.ВУЗ»

Ректору Пензенского государственного
университета
А. Д. Гулякову
студента 2 курса магистратуры ФИТЭ
очной формы обучения
Булаева Андрея Николаевича

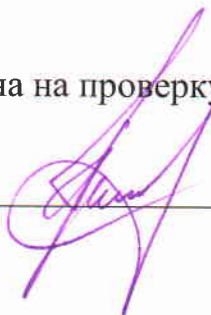
ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Булаев Андрей Николаевич, студент 2 курса магистратуры очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника», нано- и микроэлектроника, прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской выпускной квалификационной работы на тему «Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

ВКР представлена на проверку 3 июня 2024 г.

Руководитель ВКР  Пронин И.А.

Приложение В
(обязательное)

Протокол проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат. ВУЗ» выпускной магистерской работы на тему «Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии»

студента 2 курса магистратуры Булаева Андрея Николаевича

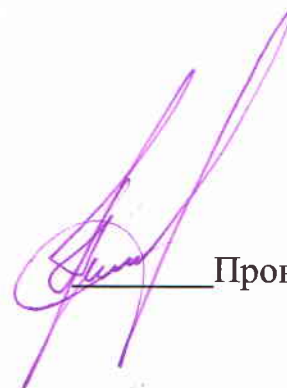
направления подготовки 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника»,

профиль _____ «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР _____ д.т.н. профессор Пронин И.А.

Скриншот отчета о проверке представлен ниже

3 июня 2024

 _____ Пронин И.А.

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Булаев Андрей Николаевич
Самоцитирование
рассчитано для: Булаев Андрей Николаевич
Название работы: Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	19.4%	СОВПАДЕНИЯ	19.4%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	80.31%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	80.31%
ЦИТИРОВАНИЯ	0.29%	ЦИТИРОВАНИЯ	0.29%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 03.06.2024

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 03.06.2024 12:40

Структура документа: Проверенные разделы: титульный лист с.1, содержание с.3, основная часть с.2, 4-57
Модули поиска: Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования IEEE; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Публикации РГБ (переводы и перефразирования); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Интернет Плюс*; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Сводная коллекция ЭБС; Патенты СССР, РФ, СНГ; Цитирование; Переводные заимствования*; Кольцо вузов; Библиография; Коллекция НБУ; IEEE; СМИ России и СНГ; Диссертации НББ; ИПС Адилет; Публикации eLIBRARY; СПС ГАРАНТ: аналитика; Шаблонные фразы; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Переводные

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

3.06.24



Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

Приложение Г
(обязательное)
Презентация ВКР

**ПЕНЗЕНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра нано- и
микроэлектроники**

**Исследование полупроводниковых оксидных слоёв
методом рентгеновской фотоэлектронной
спектроскопии**

Докладчик: ст. г. 22ПДм1 Булаев А.Н.
Научный руководитель: д.т.н. доцент,
зав. каф. НиМЭ Пронин И.А.

2024 г.

Цель исследования

Исследование особенностей структуры поверхности плёночных и порошковых наноматериалов на основе полупроводниковых оксидов методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Задачи, объект и предмет исследования

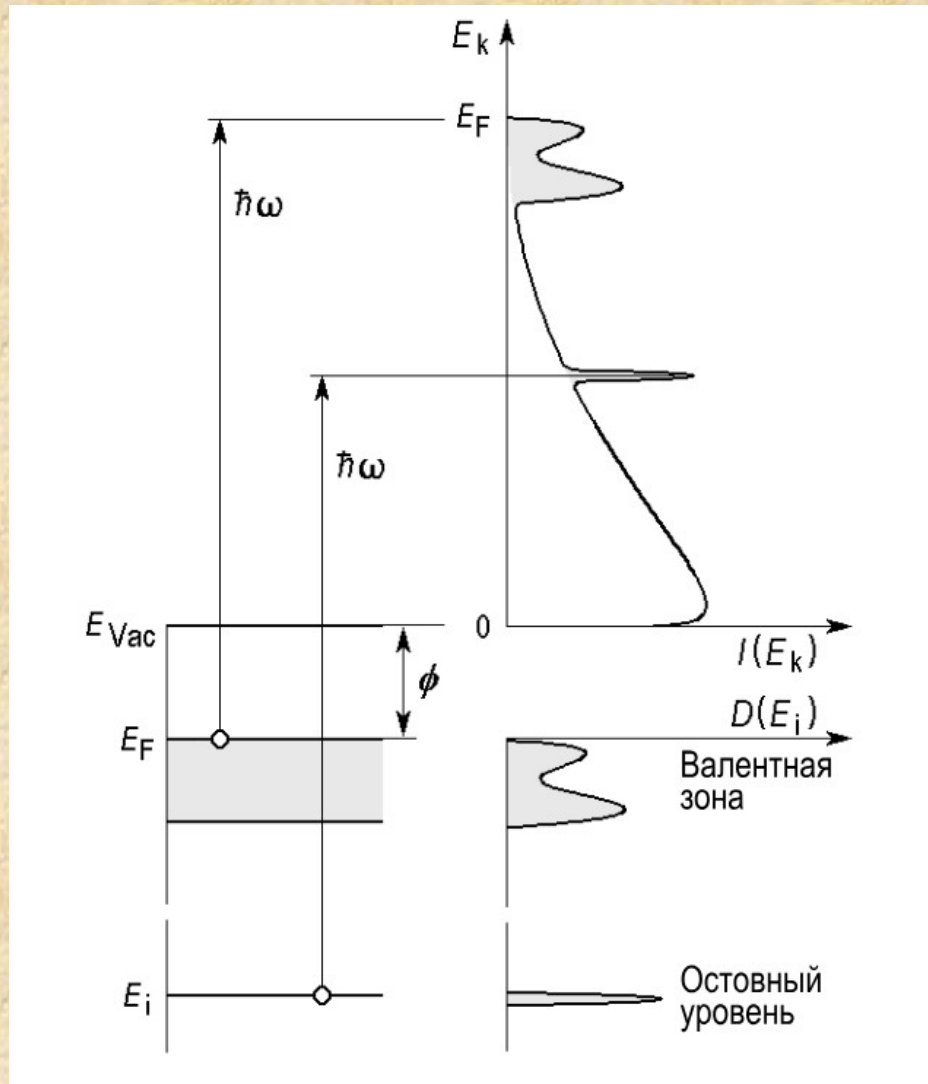
Задачи исследования:

- анализ литературы;
- исследование плёнок на основе оксида олова;
- исследование порошков оксида цинка;
- анализ спектров РФЭС и УФЭС;
- построение корреляционных зависимостей типа адсорбционных центров и условий синтеза материалов.

Объектом исследования являются плёнки и порошки на основе оксидов цинка и олова.

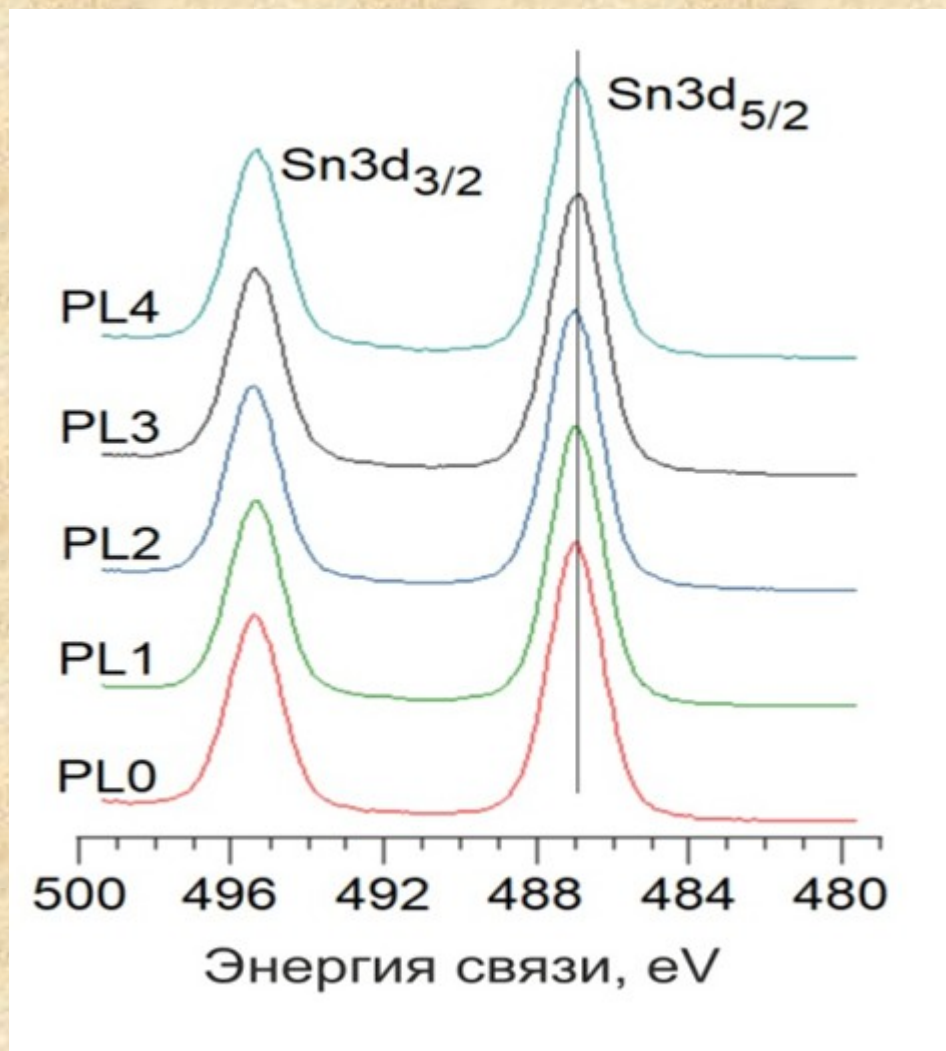
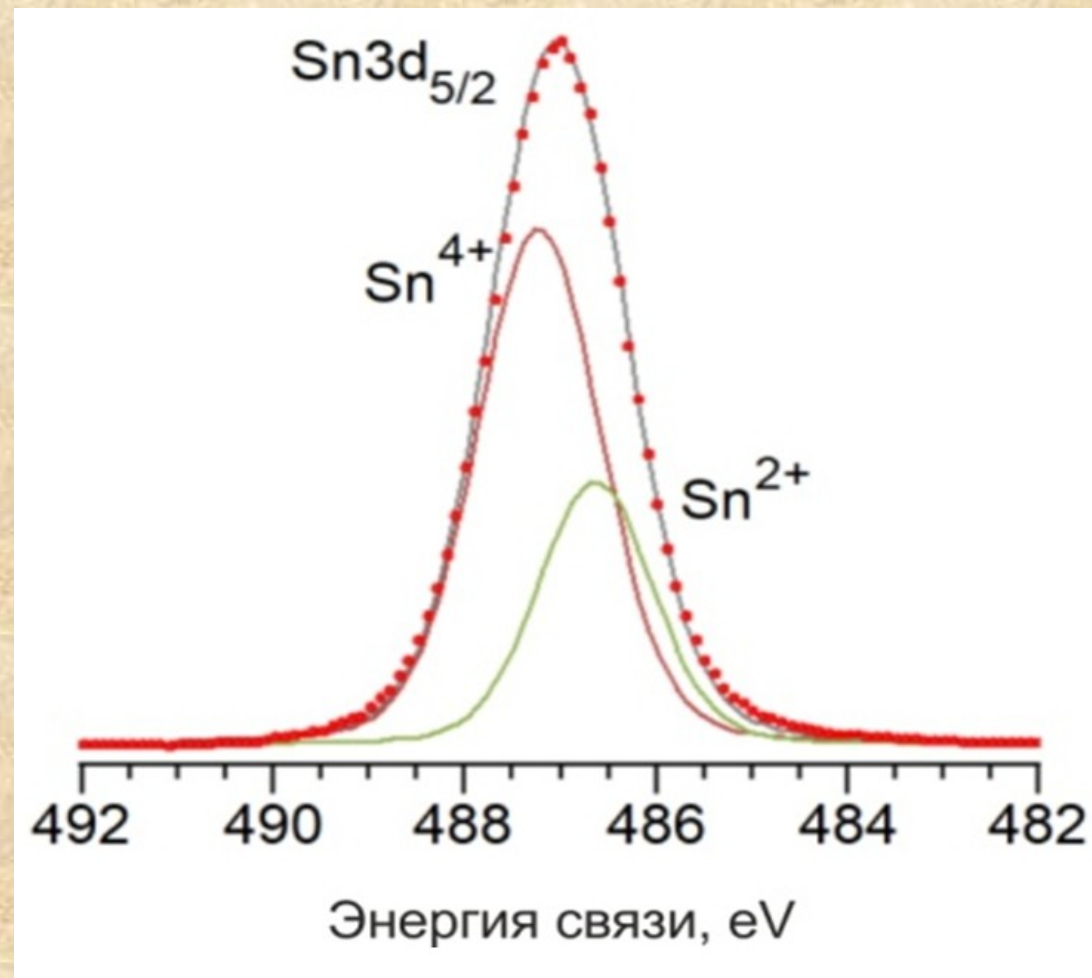
Предметом исследования являются поверхностные и объёмные свойства полупроводниковых материалов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

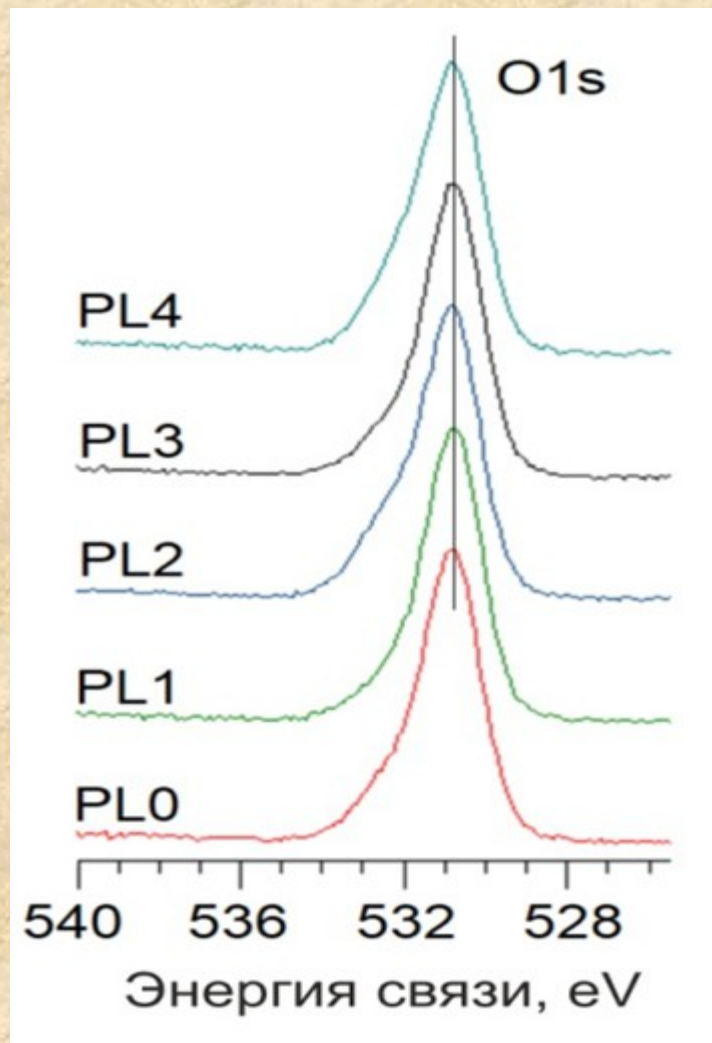
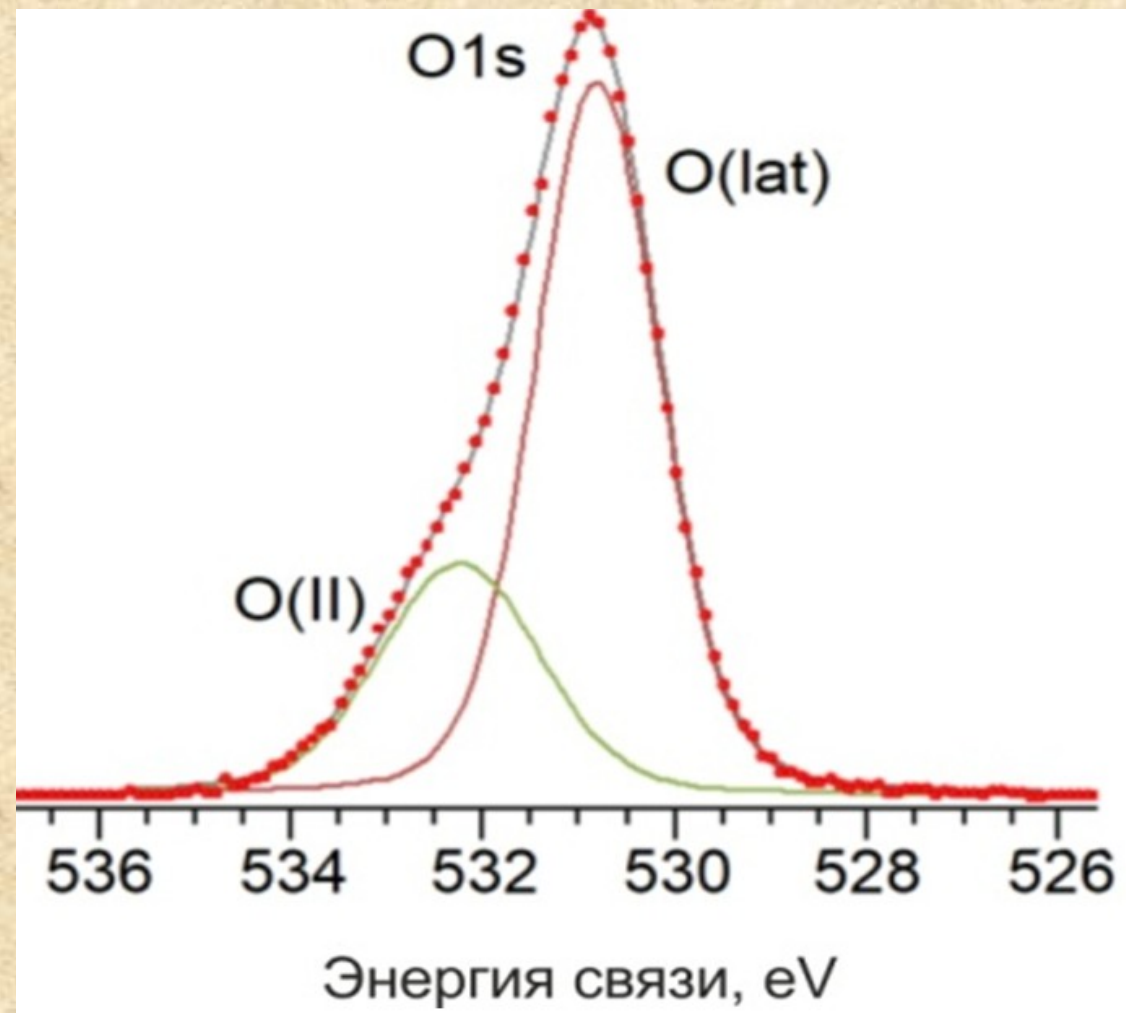


Схематичная диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии на поверхности образца.

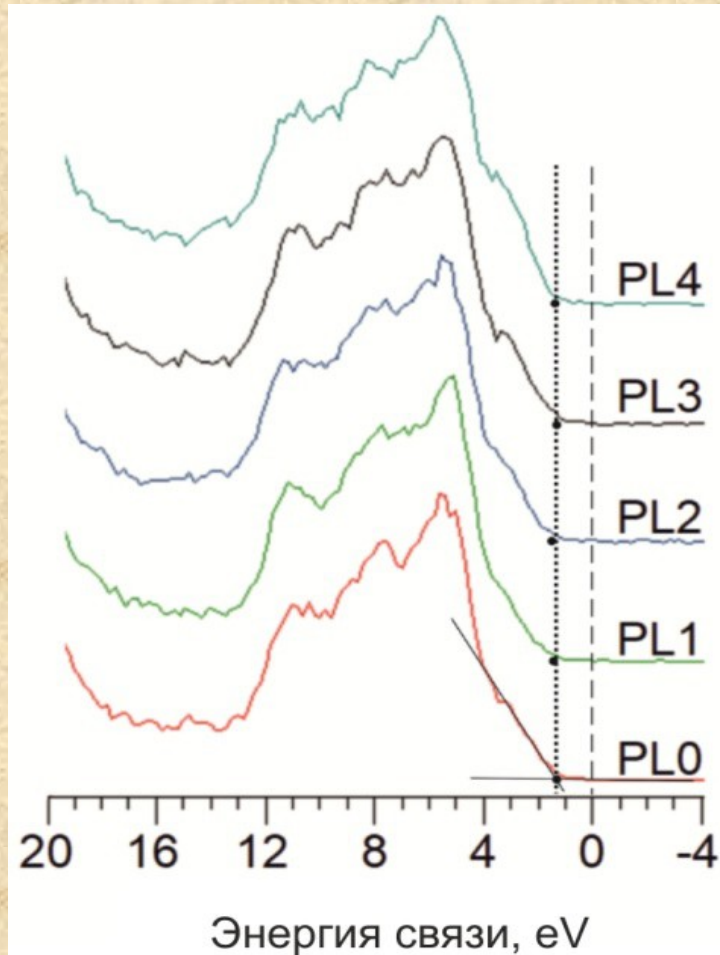
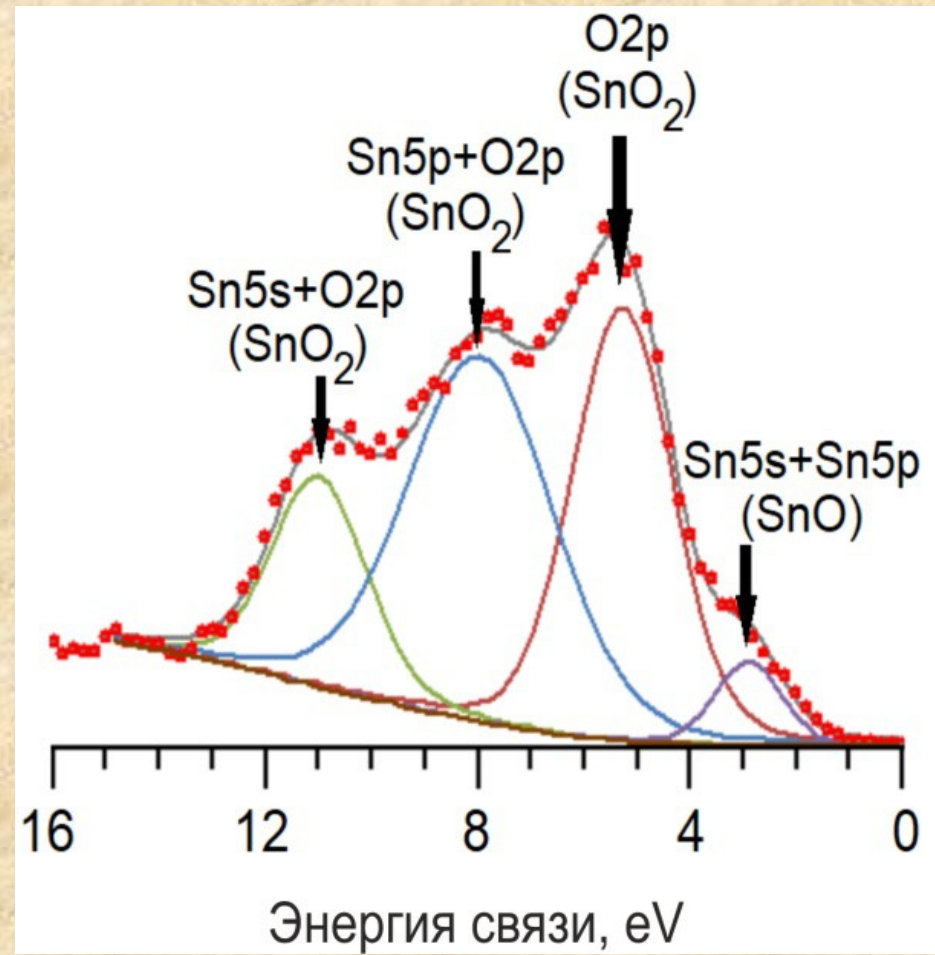
Спектры Sn 3d плёнок



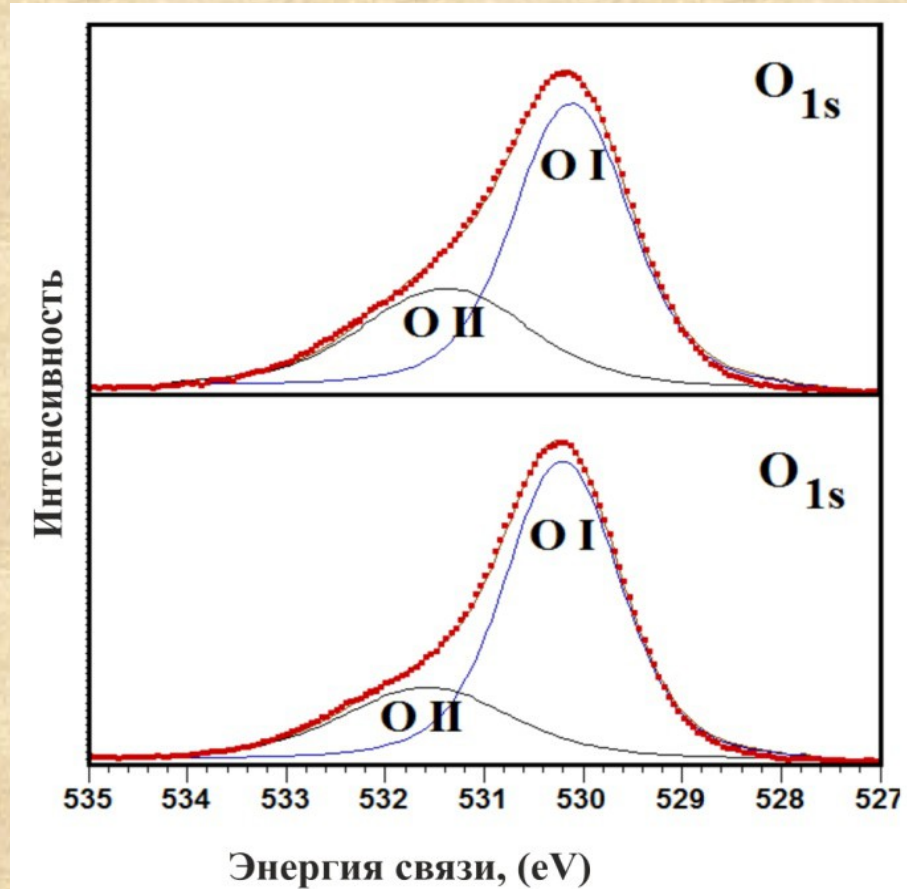
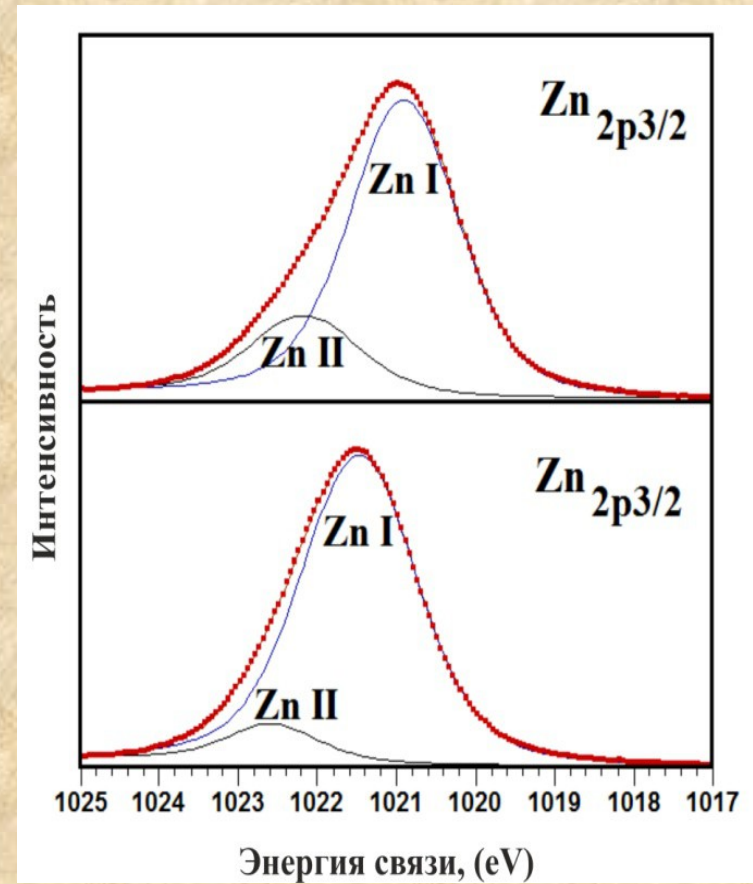
Спектры O 1s плёнок



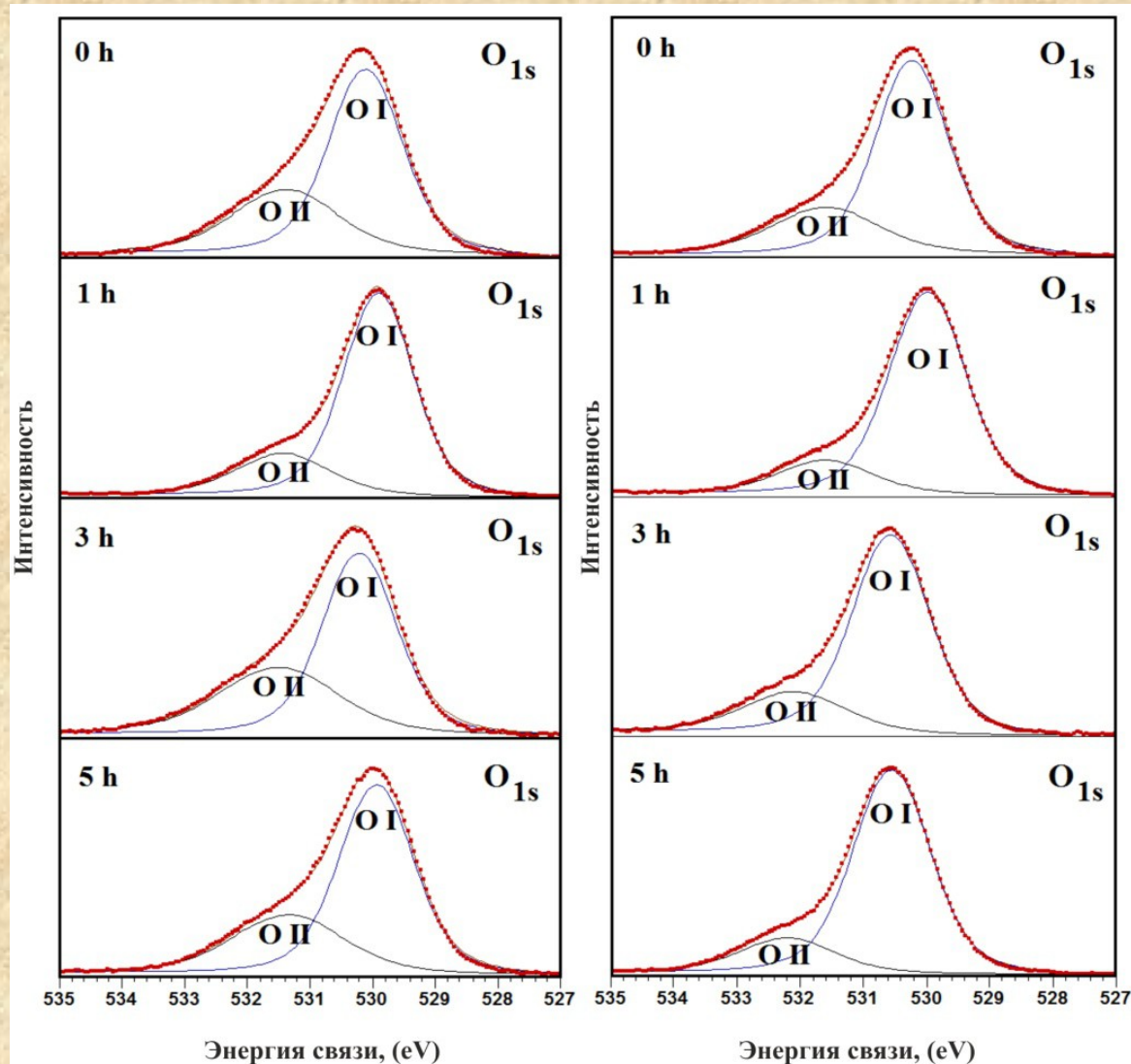
Спектры УФЭС плёнок



Спектры Zn 2p и O 1s исходных порошков

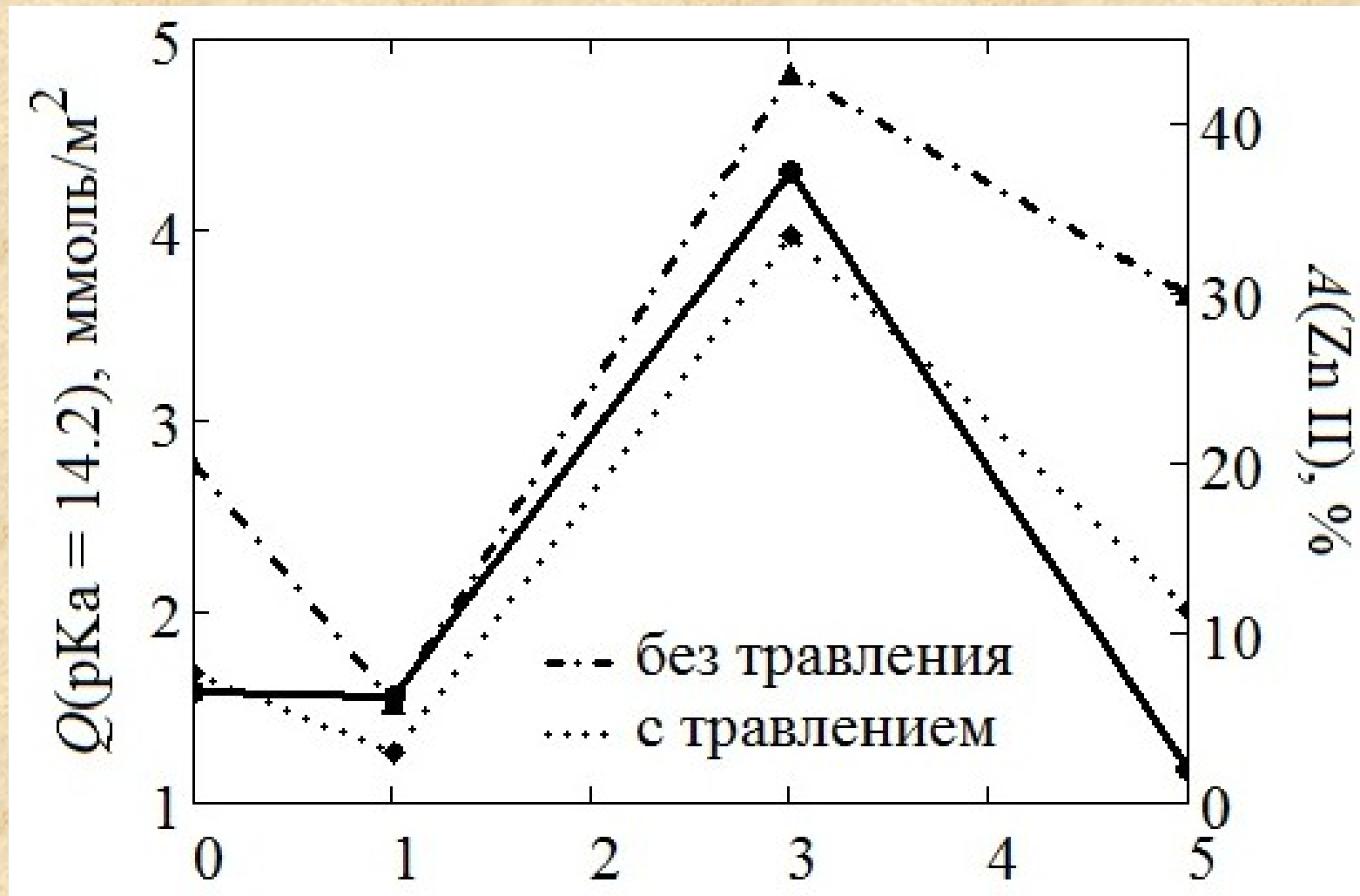


Спектры O 1s порошков



РФЭС-спектры O_{1s}
образцов, размолотых 0,
1, 3 и 5 ч до травления
(картинки слева) и после
травления (картинки
справа) в течение 30 с
ионами Ar⁺

Корреляционные зависимости спектров



**Спасибо за
внимание!**

ОТЗЫВ

научного руководителя

на магистерскую диссертацию Булаева Андрея Николаевича

на тему: «Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии»

В своей магистерской диссертации Булаев Андрей Николаевич решает следующие задачи: провести анализ литературы; исследовать плёнки на основе оксида олова; исследовать порошки оксида цинка; проанализировать спектры РФЭС и УФЭС; построить корреляционные зависимости типа адсорбционных центров и условий синтеза материалов.

Рецензируемая работа выполнена на высоком научном и техническом уровне с применением современных информационных технологий. Магистрант демонстрирует полученные профессиональные знания, сформированные, умения и навыки.

Актуальность проведенных исследований заключается в выявленных корреляциях между особенностями объемных и поверхностных свойств от режимов получения полупроводниковых оксидов данные материалы находят широкое применение в современных электронных устройствах, в том числе носимые и эпидермальные приборы. Их параметры контролируются такими свойствами материала как размер зерна, его форма, фрактальность, дефектность и другие.

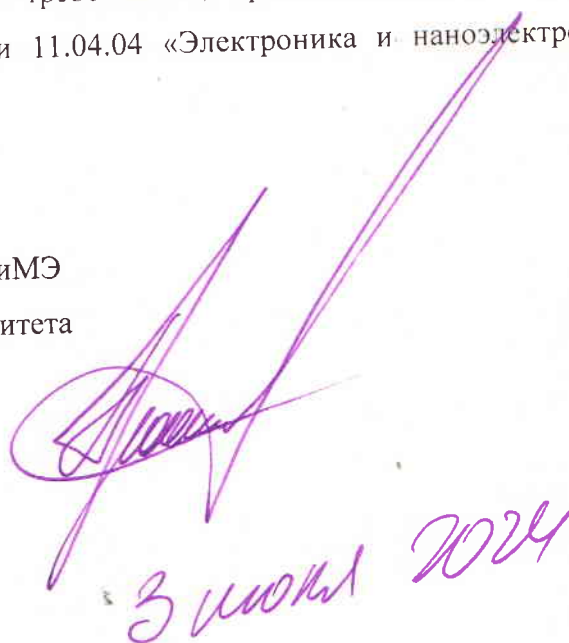
Работа Булаева А.Н. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника» и заслуживает оценки «отлично».

Научный руководитель

д.т.н., доцент, заведующий кафедрой НиМЭ

Пензенского государственного университета

Пронин Игорь Александрович



3 июля 2024

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию Булаева Андрея Николаевича

на тему: «Исследование полупроводниковых оксидных слоёв методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии»

Целью работы Булаева Андрея Николаевича является исследование особенностей структуры поверхности плёночных и порошковых наноматериалов на основе полупроводниковых оксидов методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Содержание работы соответствует заявленной теме и поставленным научным задачам, структура диссертации выстроена логично и обоснована задачами исследования: она состоит из введения, четырёх разделов, заключения, библиографического списка и приложений.

Актуальность проведенных исследований заключается в выявленных корреляциях между особенностями объемных и поверхностных свойств от режимов получения полупроводниковых оксидов данные материалы находят широкое применение в современных электронных устройствах, в том числе носимые и эпидермальные приборы.

Современное развитие электроники требует новых решений в области изготовления таких функциональных элементов как, газовые сенсоры, термо- и пьезоэлектрические модули, *TFT*-транзисторы, прозрачное проводящее покрытие и другие. Развитие этого направления связано с новыми материаловедческими подходами в области получения широкозонных оксидных материалов. Так, например, оксиды цинка и олова являются лучшими газочувствительными материалами для изготовления хеморезистивных сенсоров.

Стиль и язык изложения в магистерской диссертации Булаева А.Н. соответствует требованиям, представленным к квалификационным работам магистрантов.

Рецензируемая работа выполнена на достойном техническом уровне с применением современных информационных технологий. Магистрант демонстрирует полученные профессиональные знания, сформированные, умения и навыки.

Работа Булаева А.Н. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» и заслуживает оценки «отлично».

Рецензент:

к.т.н., с.н.с. АО «НИИФИ»

Подпись Тюрин М.В. заверяю

Начальник отдела кадров



Тюрин М.В.

Попченкова Т.Н.