

ИССЛЕДОВАНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. А. Чувенкова¹, С. В. Рябцев¹, Д. В. Высоцкий¹, С. Ю. Турищев¹,
О. Ю. Вилков², Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет

² Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока,
Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 10.04.2012 г.

Аннотация. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследованы монокристаллические нитевидные кристаллы оксида олова, полученные газотранспортным синтезом. Установлено влияние на фазовый состав поверхностных слоев нитевидных кристаллов дополнительной термообработки в газовой смеси аргона с водородом.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, оксид олова, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Abstract. Tin oxide single crystalline wires formed by gas-transport synthesis were investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy technique with the use of synchrotron radiation. The influence of additional thermal treatment in argon with hydrogen gases mixture on phase composition of investigated wires surface layers was established.

Key words: single crystalline wires, Tin oxide, XPS — X-ray photoelectron spectra.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведется поиск новых перспективных чувствительных материалов для производства сенсоров с повышенной чувствительностью, надежностью, энергопотреблением и временем отклика. В связи с этим, квазиодномерные металл-оксидные наноструктуры являются перспективными для применения их в качестве газочувствительных элементов из-за исключительно высокого отношения величины поверхности к величине объема.

Исследование химических сдвигов остовных уровней металла и кислорода в таких объектах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) с использованием синхротронного излучения, позволяет определить фазовый состав поверхностных слоев монокристаллических нитей преимущественно нанометрового диаметра, играющих решающую роль при адсорбции газов. Это позволяет установить зависимость между чувствительностью и составом поверхностных слоев нитевидных кристаллов.

Целью данной работы является определение влияния межатомного взаимодействия на положение остовных уровней Sn 3d и O 1s в монокристаллических нитевидных оксидах при термообработке в газовой смеси аргона с водородом методом XPS.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И СПЕКТРОВ XPS

Исследуемые объекты – нитевидные кристаллы (НК) были получены методом газотранспортного синтеза. Метод основан на термическом испарении порошкообразного или объемного вещества, пары которого переносятся потоком газа-носителя и конденсируются в низкотемпературной зоне на подложке, формируя различные кристаллические формы. Синтез НК происходил в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Испаряемым материалом служило металлическое олово чистотой 99,999 %, которое испарялось при температуре 1050–1150 °С из корундовой (Al₂O₃) лодочки. Газотранспортной и реакционной средой служил аргон при атмосферном давлении, насыщенный парами воды при температуре 20 °С. Пары воды в данном случае

© Чувенкова О. А., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Турищев С. Ю., Вилков О. Ю., Домашевская Э. П., 2012

служат мягким окислителем металлического олова в соответствии с реакцией $\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2$, протекающей только при высоких температурах. Расход газа носителя не превышал $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. НК осаждались на самой лодочке, на стенках кварцевой трубы и на кварцевых пластинах, размещенных по ходу газо-парового потока. В результате синтеза были получены нитевидные кристаллы олова с различным диаметром от ~ 1000 до 20 нм (рис. 1).

Наличие металлических капель на концах нитей свидетельствовало об обычном для нитевидных кристаллов механизме роста «пар-жидкость-кристалл» [1]. Проведенный непосредственно после синтеза дифрактометрический

анализ показал сложный фазовый состав нитевидного материала. Кроме SnO_2 в его составе были обнаружены металлическое олово и ещё две оксидные фазы — Sn_2O_3 и SnO . Вероятно, при температуре синтеза эти оксидные фазы существуют в виде раствора в расплавленном металлическом олове и служат материалом для роста SnO_2 нити в соответствии с реакцией диспропорционирования $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$. В результате металлический раствор пересыщается SnO_2 , и последний достраивает торцевую часть кристалла на границе расплав-твёрдое тело.

После дополнительного отжига НК на воздухе металлические глобулы были окислены, состав нитевидного материала стал однофазным SnO_2 (рис. 2). Известно, что прикладные

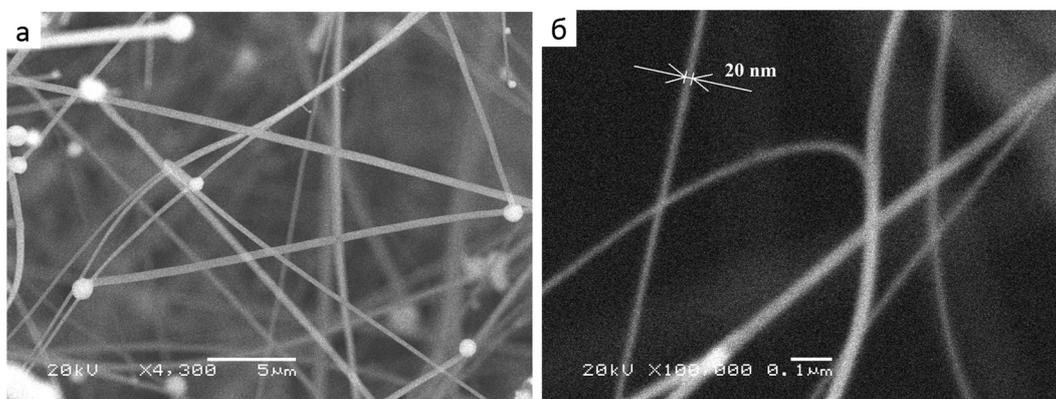


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия нитей оксида олова

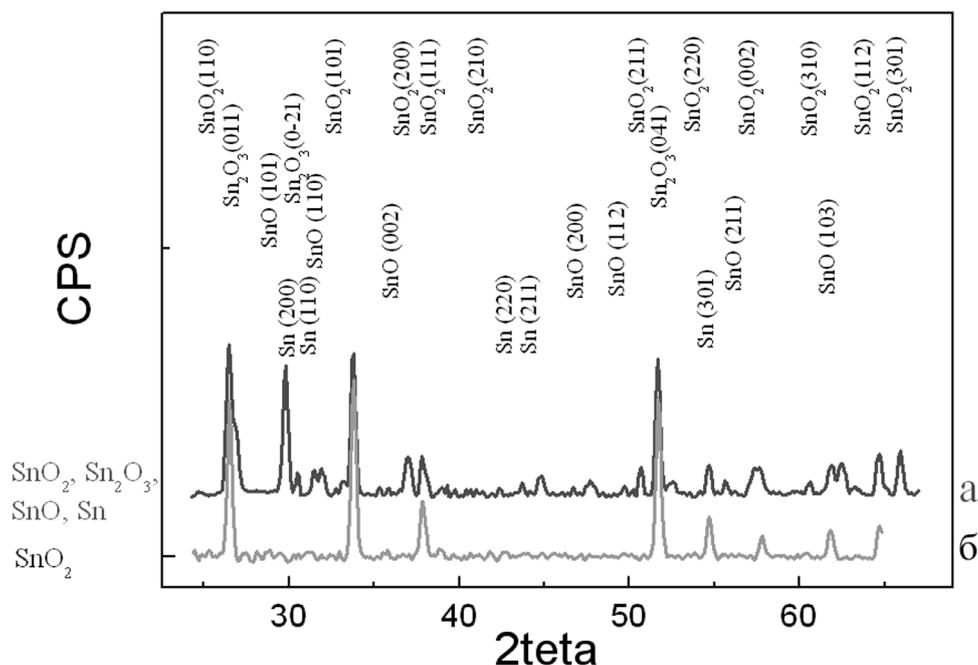


Рис. 2. Дифрактограмма нитевидных кристаллов а) непосредственно после синтеза; б) после отжига в атмосфере воздуха при $750 \text{ }^\circ\text{C}$

свойства оксида олова определяются наличием в нем дефектов по стехиометрии, а именно, вакансий кислорода. Задача получения оксидного материала с управляемой концентрацией вакансий кислорода может быть решена путем его выдержки в восстановительной атмосфере. Нитевидные кристаллы были обработаны в смеси аргона и водорода (10 % $H_2 + Ar$) в течение 30 минут при температурах 500 и 600 °С. При этих температурах происходит активное образование вакансий кислорода и даже частичное восстановление диоксида олова до металлического олова. В дальнейшем будем называть такие образцы обработанными.

Для более точного сравнительного анализа были также исследованы эталонные коммерческие образцы производства Alfa Aesar: оловянная фольга (Sn foil), порошок оксида олова (SnO powder), и спрессованного диоксида олова (SnO₂ lumps).

XPS исследования были выполнены на Российско-Германском канале RGLB синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Использовалась станция MUSTANG,

оснащенная анализатором SPECS PHOIBOS 150, двумя сверхвысоковакуумными камерами — подготовительной и экспериментальной. Эффективность использования синхротронного излучения продиктована его высокой интенсивностью. Измерения проводились спустя 3 месяца после получения нитевидных кристаллов при энергиях фотонов 800 эВ, поток фотонов составил 10^{12} — 10^{13} фот/сек [2], ток накопителя 150—300 мА. Аппаратурное уширение составляло порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. Глубина анализа используемого метода при энергиях квантов синхротронного излучения $h\nu \sim 800$ эВ составляла ~ 1 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены обзорные XPS спектры исследуемых образцов, на которых помимо интенсивных линий O 1s, Sn 3d, C 1s, Sn 4d присутствуют линии, соответствующие Оже переходам $SnO_2 M_{5,4,5} N_{4,5}$ и $M_{4,4,5} N_{4,5}$ [3, 4]. На рис. 4 представлены XPS-спектры основных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для эталонных образцов и результаты их разложе-

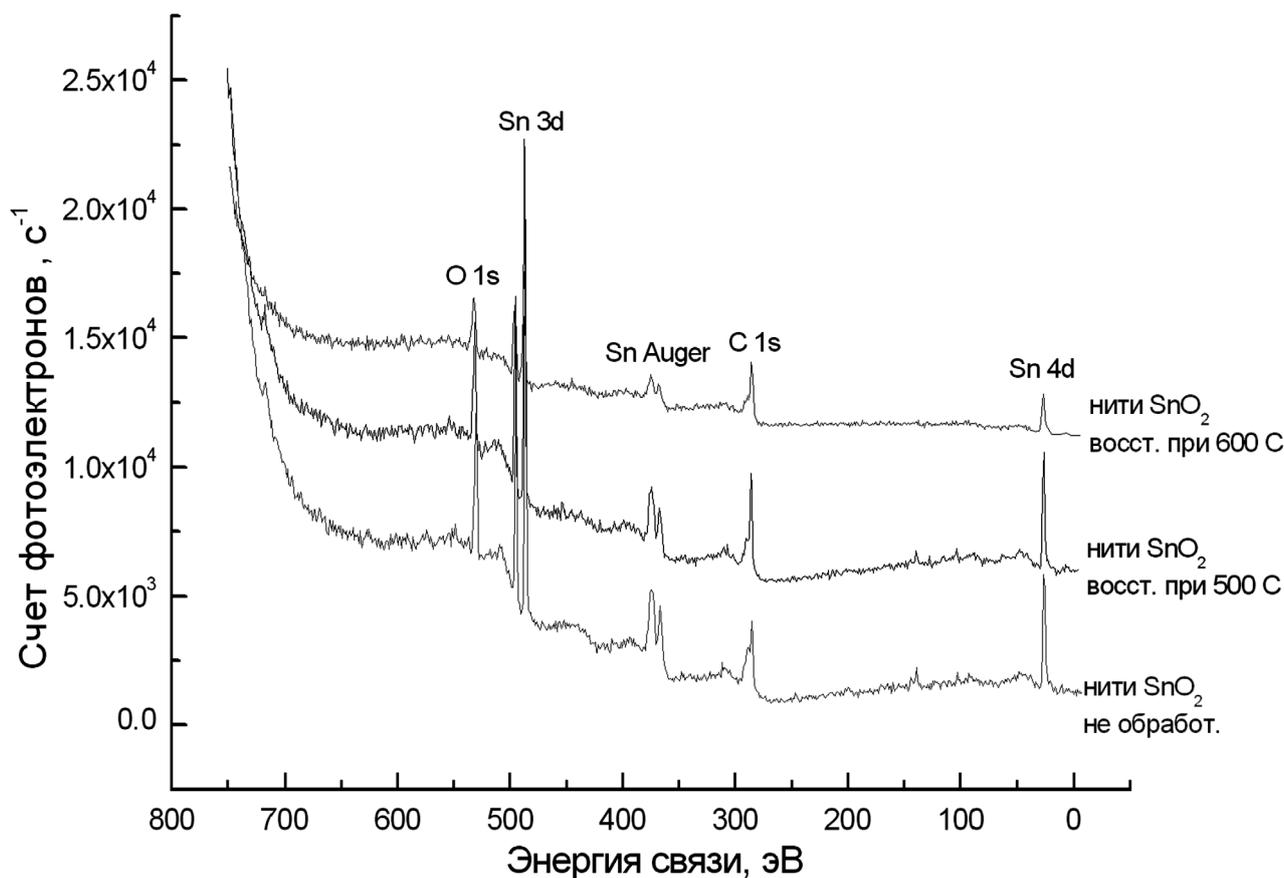


Рис. 3. Обзорные XPS спектры нитевидных кристаллов оксидов олова

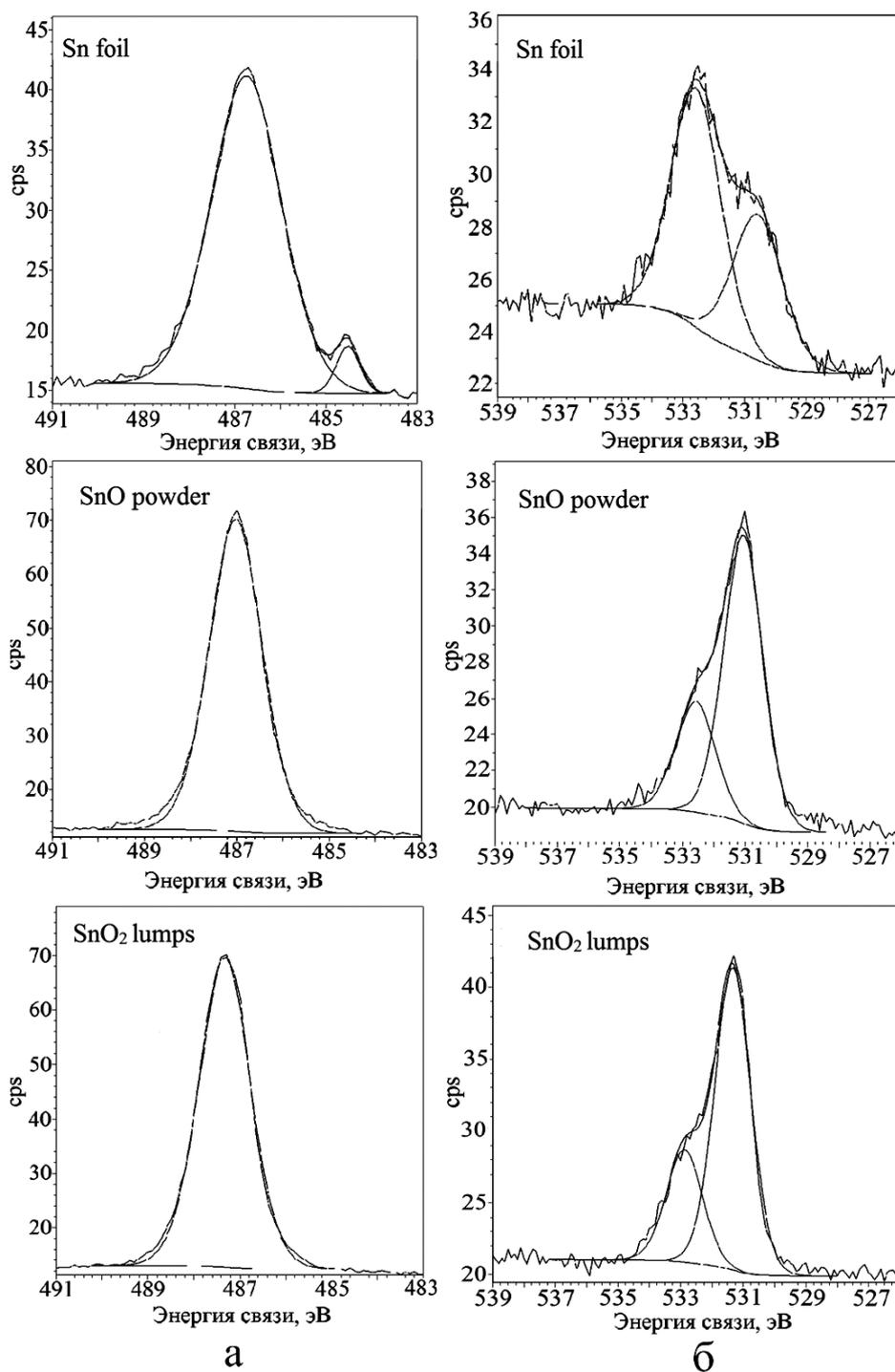


Рис. 4. XPS-спектры эталонных образцов: а) Sn 3d, б) O 1s.

ния. В таблице приведены энергии связей соответствующих уровней и их компонент.

Анализ Sn 3d линий эталонных образцов (оловянной фольги, порошка SnO, и кусочков спрессованного порошка SnO₂ (рис. 4), показал, что в оловянной фольге наблюдаются две линии при энергиях 484.6 эВ и 486.8 эВ (см. таблицу). В образцах порошка монооксида и

спрессованного диоксида олова линии однокомпонентные с энергиями связи 487.0 и 487.2 эВ, соответственно. Кислород, связанный с оловом имеет значения энергий связи 530.5, 531.0 и 531.2 эВ, для фольги, монооксида и диоксида, соответственно. Остальные компоненты разложения с энергиями связи в интервале 532.5—533.4 эВ соответствуют водородным загрязне-

Таблица

Энергии связей остовных линий

Линия	Sn фольга		SnO порошок		SnO ₂ кусочек		SnO ₂ нити необр.		SnO ₂ нити вост. в Ag + H ₂ при 500 °C		SnO ₂ нити вост. в Ag + H ₂ при 600 °C		Фазовый состав	Литературные данные
	E, эВ	ППШ	E, эВ	ППШ	E, эВ	ППШ	E, эВ	ППШ	E, эВ	ППШ	E, эВ	ППШ		
Sn3d	484.5												Sn SnOx SnO SnO ₂	Sn 484.5, 484.7, 484.9 [5] SnO 486.3 [6], 486.5 [7], 486.8 [8] SnO ₂ , 487.3 [6], 487.5 [7]
	486.7	1.8	487.0	1.3			486.6	1.7	486.8	1.2	486.8	1.7		
O 1s	530.5	1.8					530.6	1.2	531.0	1.2	530.7	1.5	SnOx SnO SnO ₂ O ⁻ , OH ⁻ , O ₂ ²⁻ , H ₂ O	SnO 530.4 [7] SnO ₂ 531.4 [7] O ⁻ and OH 531.3 [9], 531.8 [10] O ₂ ²⁻ 532.7 [9] H ₂ O 533.7; 533.4 [6]
	532.5	1.8	532.5	1.4	532.8	1.3	531.9	1.2	532.3	1.2	531.8	1.5		

ниям, причем их наибольшая интенсивность наблюдается на фольге. Следует отметить, что уширение оксидных линий Sn 3d и O 1s в оловянной фольге может быть вызвано наличием близких состояний в нестехиометрическом естественном оксиде.

На рис. 5а представлены фотоэлектронные Sn 3d линии нитевидных монокристаллов оксида олова, необработанных и обработанных в газовой смеси $Ar + H_2$. Линии Sn 3d в исходных и восстановленных при 500 °С состоят из одной компоненты с близкими энергиями 486.6 и

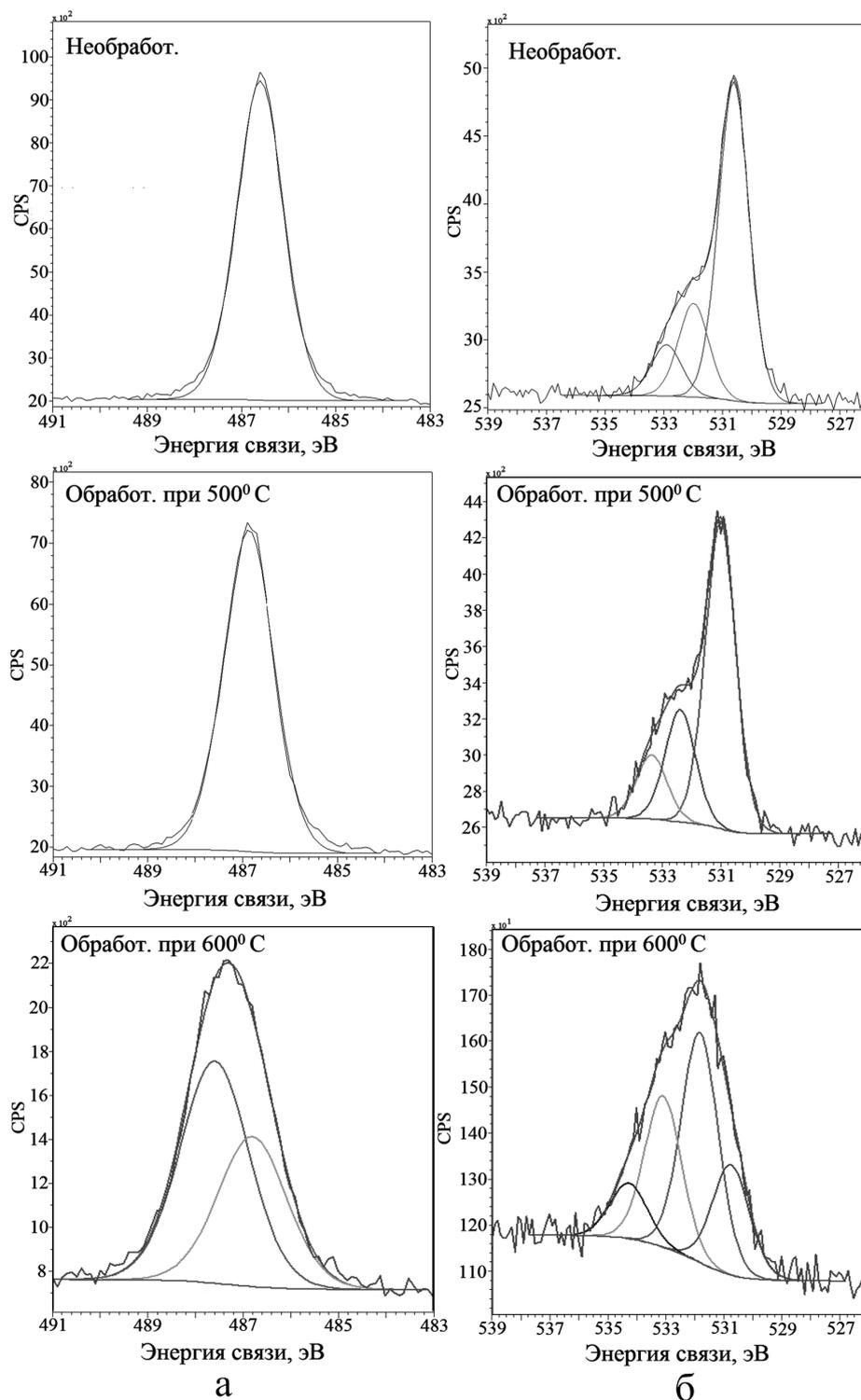


Рис. 5. XPS-спектры монокристаллических нитей диоксида олова: а) Sn 3d; б) O 1s

486.8 эВ, соответствующей естественному оксиду SnO_x (см. таблицу). В образцах, обработанных при 600 °С, Sn 3d – спектр имеет компоненты со значениями 486.8 и 487.5 эВ, соответствующими как естественному оксиду, так и диоксиду SnO_2 .

Заметим, что полуширина 1.2 эВ Sn 3d линии восстановленных при 500 °С образцов соответствует полуширине фотоэлектронных линий стехиометрических оксидов эталонных образцов, что может свидетельствовать об однородности нестехиометрического состава поверхностных слоев нитей при их восстановлении при 500 °С. Этого не наблюдается ни в исходных нитях, ни в образцах, восстановленных при более высокой температуре 600 °С (см. таблицу), линии которых имеют гораздо большую полуширину.

Все линии кислорода O 1s тех же образцов, представленные на рис. 5б являются многокомпонентными (таблица). При этом, компоненты, соответствующие связям кислорода с оловом, имеют наибольшую интенсивность во всех образцах и отмечены жирным шрифтом в таблице. Энергия связи O 1s линии в нитевидных кристаллах, обработанных в среде аргона-водорода при 600 °С, имеет две компоненты кислорода, связанного с оловом, при энергиях 530.7 эВ (естественный оксид SnO_x) и 531.8 эВ (диоксид олова SnO_2).

В соответствии с литературными данными, высокоэнергетические компоненты в разложении линий кислорода всех исследуемых образцов и эталонов в интервале больших энергий связи 532—534 эВ, относятся к кислородсодержащим адсорбатам, таким, как гидроксильные группы, заряженный атомарный и молекулярный кислород, и молекулы воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из анализа полученных XPS-спектров следует, что значения энергий связи всех исследованных основных уровней в эталонных образцах имеют тенденцию к росту с увеличением степени окисления образцов от естественного оксида металлической фольги к диоксиду. При этом значения энергий связи для монооксида и диоксида олова различаются на небольшую величину в 0.3 эВ. На поверхности оловянной фольги наблюдается естественный нестехиометрический оксид олова толщиной ~1 нм.

Поверхность всех исследуемых нитевидных кристаллов олова покрыта слоем естественного нестехиометрического оксида, аналогичного естественному оксиду на поверхности металлической фольги. Кроме этого, на поверхности нитей, отожженных в газовой смеси при 600 °С, появляется диоксид олова.

Таким образом, обработка кристаллов в газе-восстановителе исходных нитей при 500 °С не влияет на фазовый состав их поверхности, в то время как повышение температуры обработки до 600 °С приводит к появлению на поверхности нитей диоксида олова.

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации синхротрона BESSY II, а также Координаторам Российской-Германского канала синхротрона BESSY II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner R. S.* Vapor-liquid-solid mechanisms of single crystal growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // *Appl. Phys. Lett.* — 1964. — V. 4. — № 5. — P. 89—90
2. Russian-German Beamline at BESSYII. General layout, etc. http://www.bessy.de/bit/upload/D_16_1A.pdf
3. *Batzill M.* The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science.* — 2005. — V. 79. — P. 47—154.
4. High resolution photoemission and Auger parameter studies of electronic structure of tin oxides / L. Kover [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1995. — V. 13, № 3, — P. 1382—1388.
5. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
6. *Crist B. V.* PDF Handbook of Monochromatic XPS Spectra / B. V. Crist. XPS XPS International Inc., — 1999. — V.2. www.xpsdata.com
7. Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide .II. SnO_2 deposited on SiO_2 / V. M. Jimenez [et al.] // *Surface Science.* — 1996. — V. 366. — 545—555.
8. SnO_2 Nanocrystalline Thin Films by XPS / D. Barreca [et al.] // *Surf. Sci. Spectra.* — 2000. — V. 7. — P. 81—85.
9. Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO_2 with oxygen / Y. Nagasawa [et al.] // *Surface Science.* — 1999. — V. 433—435. — P. 226—229.
10. *Jerdev D. I.* Oxidation of ordered Pt-Sn surface alloys by O_2 / D. I. Jerdev, B. E. Koel // *Surface Science.* 2001. — V. 492. — P. 106—114.

О. А. Чувенкова, С. В. Рябцев, Д. В. Высоцкий, С. Ю. Турищев, О. Ю. Вилков, Э. П. Домашевская

Чувенкова О. А. — к.ф.-м.н., научный сотрудник каф. ФТТНС, физический факультет, Воронежский государственный университет

Тел.: (473)2208363

E-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Рябцев С. В. — д.ф.-м.н., зав. лаб. каф. ФТТНС, физический факультет, Воронежский государственный университет

Тел.: (473)2208363

E-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Высоцкий Д. В. — магистрант каф. ФТТНС, физический факультет, Воронежский государственный университет

Тел.: (473)2208363

e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Турищев С. Ю. — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник каф. ФТТНС, физический факультет, Воронежский государственный университет

Тел.: (473)2208363

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Вилков О. Ю. — аспирант, Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет.

E-mail: ol.vilkov@gmail.de

Домашевская Э. П. — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТНС, физический факультет, Воронежский государственный университет

Тел.: (473)2208363

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Chuvenkova O. A. — Ph.D, scientific associate of Solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University

Tel.: (473)2208363

E-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Ryabtsev S. V. Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Head of Solid state physics and nanostructures department laboratory, Voronezh State University

Tel.: (473)2208363

E-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Vysocky D. V. — undergraduate student of Solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University.

Tel.: (473)2208363

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev S. Yu. — Ph.D., senior scientist of Solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University

Tel.: (473)2208363

e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Vilkov O. Yu. Post-graduate student, V. A. Fock Institute of Physics, Saint-Petersburg State University

E-mail: ol.vilkov@gmail.de

Domashevskaya E. P. — Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of Solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University.

Tel.: (473)2208363

E-mail: ftt@phys.vsu.ru