

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 621.382

Оригинальная статья

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НАНОСТРУКТУР СТАННАТА ЦИНКА

З.В. Шомахов¹, С.С. Налимова², З.Х. Калажоков¹, В.А. Мошников²

¹ ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

² ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
shozamir@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.222

Аннотация: Наноструктуры станната цинка были синтезированы гидротермальным методом, в качестве исходных материалов были использованы наностержни оксида цинка. Образование многокомпонентных оксидов было исследовано с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что в процессе гидротермального синтеза происходит постепенное встраивание ионов олова в кристаллическую решетку наностержней оксида цинка и замещение ионов цинка с образованием наноструктур станната цинка. Исследование влияния времени синтеза на химический состав поверхности полученных образцов показало, что формирование станната цинка происходит через 1 час, что подтверждается изменением энергий связи цинка и кислорода. При более длительном синтезе происходит разрушение наноструктур станната цинка, оксидов цинка и олова на поверхности образца практически не наблюдается.

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

1. Введение

Бинарные полупроводниковые микро- и наноструктуры металлооксидов (II-VI и IV-VI), включая TiO_2 , ZnO и SnO_2 , вызывают большой интерес благодаря своим уникальным свойствам, которые делают их пригодными для широкого применения в преобразовании энергии, катализе и сенсорике [1]. Однако существует острая необходимость в дальнейшем развитии полупроводниковых материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, что обеспечит более обширное практическое применение. Одним из способов управления свойствами полупроводниковых металлооксидных материалов является изготовление многокомпонентных и композиционных структур [2, 3]. Уделяется внимание исследованию тройных оксидных полупроводников (II-IV-VI), которые химически более стабильны, что позволяет использовать их в экстремальных условиях. Представитель класса тройных оксидов, станнат цинка ($ZnSnO_3$ и Zn_2SnO_4) обладает высокой подвижностью электронов, высокой электропроводностью, привлекательными оптическими свойствами, а также хорошей стабильности по сравнению с его бинарными

составляющими (ZnO и SnO_2). Микро- и наноструктуры на основе станната цинка подходят для применения в области солнечных элементов, газовой сенсорики, катализа и анодных материалов для литиевых батарей, поэтому большое число исследований направлено на развитие микро- и наноструктур станната цинка с управляемым составом и морфологией [4-9].

На сегодняшний день успешно синтезированы различные микро- и наноструктуры станната цинка, такие как нульмерные $0D$ наноточки, одномерные $1D$ нанопроволоки, двумерные $2D$ нанопластины или нанослои, трехмерные $3D$ многогранные и иерархические, а также полые архитектуры [10]. Среди методов синтеза можно выделить термическое испарение, высокотемпературный отжиг, механическое измельчение, золь-гель синтез, гидротермальный/сольватермальный синтез и реакция ионного обмена [9]. Гидротермальный/сольватермальный синтез представляет собой легкий и эффективный подход для получения высококристаллических наноструктур станната цинка [11].

Анализ изменений химического состава материала в зависимости от условий синтеза является важной задачей для управления свойствами полученных материалов. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет изучать химический состав поверхности и оценивать содержание поверхностных атомов в различных связанных состояниях [12]. РФЭС широко используется для определения валентного состояния ионов, природы связи (ионной или ковалентной) и кислотно-основных свойств оксидов.

В предыдущих работах [13-16] было показано перераспределение поверхностных центров при образовании цинкового феррита и пористого кремния, а также зависимость газочувствительных и структурных свойств оксида от функционального состава поверхности. Установлено, что адсорбционные свойства оксидов определяются концентрацией молекул воды на их поверхности, а также отрицательно заряженных ионов кислорода и собственных дефектов, главным образом кислородных вакансий. Определение соотношения различных форм кислорода на поверхности оксидов металлов представляет значительный интерес для газовых сенсоров.

Целью данной работы явился анализ перераспределения электронной плотности на поверхности наностержней оксида цинка при образовании станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2. Эксперимент

Исходными материалами служили слои, состоящие из ограниченных нанопростержней ZnO , синтезированных низкотемпературным ($85^\circ C$)

гидротермальным методом с использованием затравочного слоя, образованного ультразвуковым спрей-пиролизом [17]. Синтез проводили в водно-спиртовом растворе тригидрата станната калия и мочевины в автоклаве при температуре 170 °С с изменением времени синтеза (0,5 ч – 3 ч) и концентрации прекурсоров $KSnO_3 \cdot 3H_2O$ (20 ммоль/л и 10 ммоль/л) и $(NH_2)_2 \cdot 2CO$ (0,25 М и 0,125 М).

Экспериментальные спектры синтезированных образцов были получены с помощью спектрометра K-Alpha (Thermo Scientific), оснащенного монохроматическим Al источником рентгеновского излучения (1486,6 эВ). Обзорные спектры, позволяющие определить все элементы в образцах, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ. Спектры отдельных элементов были получены для того, чтобы более точно определить положение пиков. Проведена деконволюция (разложение) спектров основных уровней кислорода.

3. Результаты и обсуждение

Проведено исследование спектров исходных наностержней ZnO , на основе которых были получены образцы станната цинка. Как видно из обзорного спектра, представленного на рис. 1, на поверхности наностержней наблюдаются цинк, кислород и углерод. Положения пиков на спектре уровня $Zn2p$ (1022,3 эВ и 1045,3 эВ) соответствуют заряженному состоянию Zn^{2+} [18]. Установлено, что на поверхности наностержней оксида цинка наблюдаются два связанных состояния кислорода: O^{2-} (530,8 эВ), входящий в состав кристаллической решетки оксида цинка, и кислород поверхностных гидроксильных групп (532,8 эВ) [14].

Анализ спектров образцов станната цинка, синтезированных в течение 30 минут, показал, что в этом случае процесс замещения и встраивание ионов олова в кристаллическую решетку наностержней не происходил. На обзорном спектре наблюдаются пики цинка, олова, кислорода и углерода (см. рис. 2). Положения пиков на спектре уровня $Zn2p$ остаются неизменными по сравнению с исходными наностержнями. На поверхности преобладает кислород в виде поверхностных гидроксильных групп. Наблюдается сдвиг пиков $O1s$ в сторону меньших энергий связи на 0,1 эВ (O^{2-}) и 0,3 эВ (OH – группы). В работе [19] сдвиг пика $O1s$ в сторону меньших энергий связи, а пиков $Zn2p$ и $Sn3d$ в сторону больших энергий связи свидетельствует об ограничении формирования связи $Zn-O-Sn$ и преимущественном формировании смеси оксидов [20] с увеличением процентного содержания SnO_2 . Пики на спектре уровня $Sn3d$ (495,6 эВ и 487,2 эВ), показанные на рис. 2, соответствуют Sn^{2+} . В

работе [19] при рассмотрении образования станната цинка присутствие производных SnO в спектре $Sn3d_{5/2}$ связано с образованием кислородных вакансий в кристаллической решетке и, как следствие, уменьшением концентрации поверхностного кислорода. В нашем случае это может свидетельствовать о неполном внедрении олова в кристаллическую структуру наностержней оксида цинка.

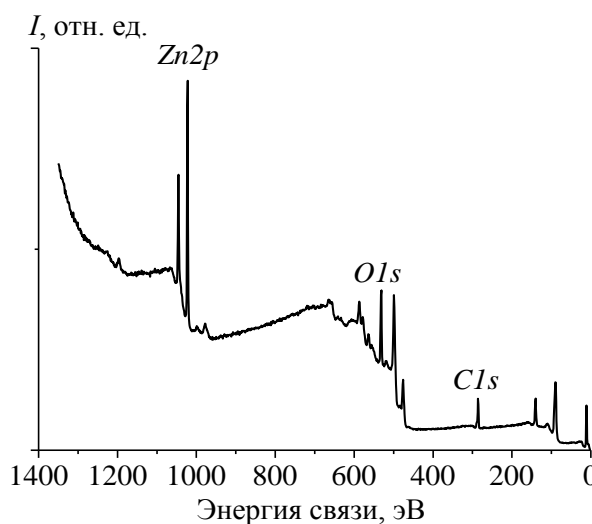


Рис. 1. Обзорный спектр наностержней оксида цинка.

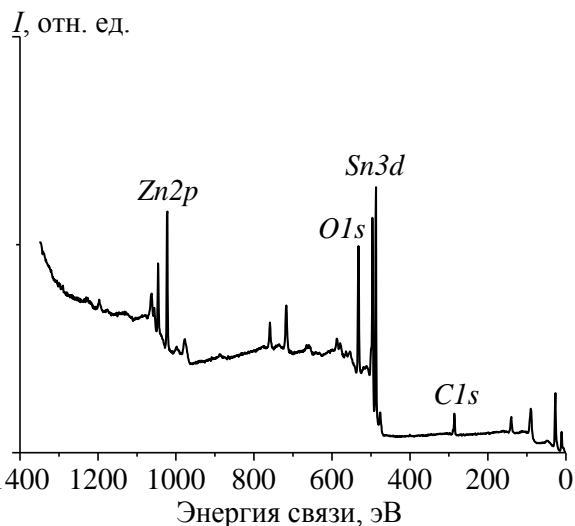


Рис. 2. Обзорный спектр образца $Zn-Sn-O$, синтезированного в течение 30 минут.

Исследуемый спектр образца станната цинка, синтезированного в течение 1 часа, также содержит пики цинка, олова, кислорода и углерода (рис. 3). Успешное замещение атомов цинка в наностержнях при гидротермальном синтезе в течение 1 часа может быть подтверждено сдвигами энергии связи цинка и кислорода. Спектр основного уровня цинка показывает сдвиг пиков на 0,3 эВ ($Zn2p_{1/2}$) и 0,4 эВ ($Zn2p_{3/2}$) в сторону более низких энергий связи по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Наблюдается сдвиг пиков кислорода на 0,4 эВ (O^{2-}) и 0,8 эВ (OH – группы) в сторону более низких энергий связи. Энергия связи пиков на спектре уровня $Sn3d$ (486,6 эВ и 495 эВ) соответствует Sn^{4+} [19], положение пиков смещено на 0,6 эВ в сторону более низких энергий связи по сравнению с образцом, синтезированным в течение 30 минут.

Анализ обзорного спектра станната цинка, синтезированного в течение 3 часов, свидетельствует о растворении оксидов и разрушении структуры наностержней (см. рис. 4). Содержание цинка на поверхности составляет 1,98%, пики, соответствующие олову, в спектре отсутствуют. Также, в отличие от других образцов, отчетливо виден пик от кремниевой

подложки (27,24%), а также азот (2,05%), образующийся вследствие разложения мочевины.

Таким образом, замещение атомов цинка и образование станната цинка происходит в течение 1 часа гидротермального синтеза, при более коротком времени синтеза процесс замещения практически не происходит, а при более длительном синтезе оксиды растворяются, и структура наностержней разрушается [21].

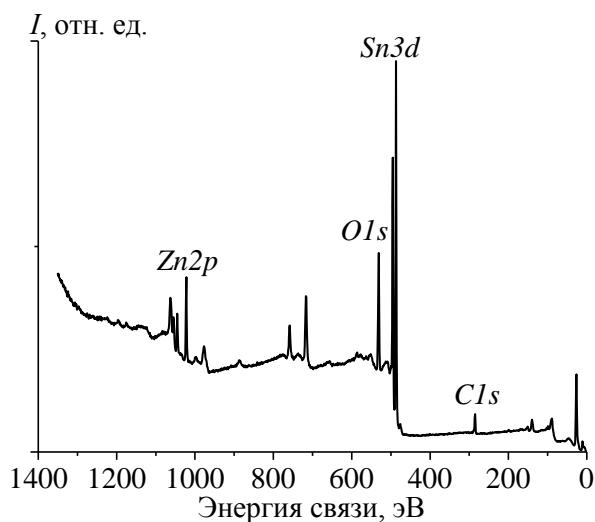


Рис. 3. Обзорный спектр образца $Zn-Sn-O$, синтезированного в течение 60 минут.

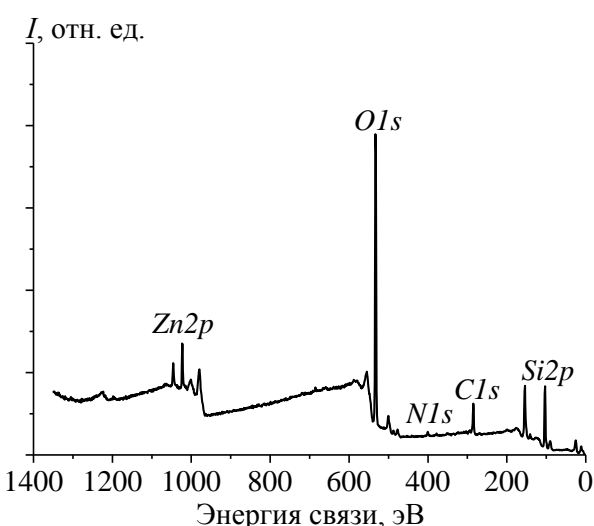


Рис. 4. Обзорный спектр образца $Zn-Sn-O$, синтезированного в течение 180 минут.

В Таблице 1 обобщено содержание элементов на поверхности всех исследованных образцов.

Таблица 1. Поверхностный состав исходных наностержней ZnO и $Zn-Sn-O$, полученных при вариации времени синтеза.

Элемент	Содержание, ат. %			
	ZnO	$Zn-Sn-O$ (30 мин)	$Zn-Sn-O$ (60 мин)	$Zn-Sn-O$ (180 мин)
$Zn2p_{3/2}$	25,26	13,02	8,19	1,97
$Sn3d_{5/2}$	-	10,24	16,63	-
O1s	40,03	54,24	52,82	52,51
Cl1s	34,71	22,50	22,35	15,99
Si2p	-	-	-	27,47
N1s	-	-	-	2,05

Механизм образования наноструктур станната цинка предложен в работе [22]. Сначала станнат калия реагирует с наностержнями ZnO , при этом образуются композитные наностержни $ZnSnO_3 / ZnO$, а затем в

результате созревания Оствальда формируются наностержни $ZnSnO_3$. С помощью энергодисперсионной спектроскопии было показано, что большая часть наностержней ZnO образуют наностержни $ZnSnO_3$, а небольшое количество переходит в раствор.

4. Заключение

В данной работе показана возможность использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для оценки образования наностержней станната цинка при замещении атомов цинка оловом. При изучении процесса гидротермального синтеза наностержней станната цинка было установлено, что оптимальным временем синтеза является 1 час. За это время атомы олова внедряются в кристаллическую структуру наностержней оксида цинка, но разрушение структуры еще не происходит. Полученные образцы наностержней станната цинка могут представлять интерес для разработки газовых сенсоров и фотокатализаторов с улучшенными характеристиками.

Библиографический список:

1. **Wang, Y.** Spatial separation of electrons and holes for enhancing the gas-sensing property of a semiconductor: $ZnO/ZnSnO_3$ nanorod arrays prepared by a hetero-epitaxial growth / Y. Wang, P. Gao, L. Sha, // *Journal of Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – № 17. – Art. № 175501. – 29 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa6ba.
2. **Грачева, И.Е.** Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов / И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников, М.Е. Плех // *Приборы и техника эксперимента*. – 2008. – № 3. – С. 143-146.
3. **Moshnikov, V.A.** Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – I. 37-40. – P. 2020-2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030.
4. **Biswas, A.** $ZnSnO_3$ nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants / A. Biswas, S. Saha, N.R. Jana // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – V. 2. – I. 2. – P. 1120-1128. DOI: 10.1021/acsanm.9b00107.
5. **Manikandan, M.** Exploration of photoanode characteristics of a mixed ferroelectric $ZnSnO_3$ and semiconducting Zn_2SnO_4 phase for photovoltaic applications / M. Manikandan, T. Mukilraj, C. Venkateswaran, S. Moorthy Babu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29. – I. 17. – P. 15106-15111. DOI: 10.1007/s10854-018-9651-6.
6. **Montenegro, J.E.** Nanoparticles of zinc stannates (ZTO): synthesis, characterization and electrical behavior in oxygen and acetone vapors / J.E. Montenegro, Y. Ochoa-Muñoz, J.E. Rodríguez-Páez // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – I. 2. – P. 2016-2032. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.181.
7. **Levkevich, E.A.** Synthesis, investigation and gas sensitivity of zinc stannate layers / E.A. Levkevich, A.I. Maksimov, S.A. Kirillova, S.S. Nalimova, V.M. Kondrat'ev // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering*

- (EIconRus), St. Petersburg and Moscow, Russia, 27-30 January 2020. – 2020. – P. 984-986. DOI: 10.1109/EIconRus49466.2020.9039451.
8. **Налимова, С.С.** Современное состояние исследований в области синтеза и применения стannата цинка / С.С. Налимова, А.И. Максимов, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 4. – С. 311-325. DOI: 10.1134/S0132665119040097.
9. **Sun, S.** Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications / S. Sun, S. Liang // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – I. 39. – P. 20534-20560. DOI: 10.1039/c7ta06221d.
10. **Baruah, S.** Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis / S. Baruah, J. Dutta // Science and Technology of Advanced Materials. – 2011. – V. 12. – I. 1. – Art. № 013004. – 18 p. DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/013004.
11. **Wang, Z.** Hollow cubic $ZnSnO_3$ with abundant oxygen vacancies for H_2S gas sensing / Z. Wang, J. Miao, H. Zhang, D. Wang, J. Sun // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 391. – Art. № 122226. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122226.
12. **Shpak, A.P.** XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles / A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – V. 156-158. – P. 172-175. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.12.059.
13. **Карпова, С.С.** Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ / С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 369-372.
14. **Налимова, С.С.** Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С.С. Налимова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 8. – С. 1022-1026.
15. **Налимова, С.С.** Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки / С.С. Налимова, С.В. Мякин, В.А. Мошников // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 6. – С. 773-780.
16. **Lenshin, A.S.** Investigations of nanoreactors on the basis of *p*-type porous silicon: Electron structure and phase composition / A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 135. – I. 2-3. – P. 293-297. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.095.
17. **Ryabko, A.A.** Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide / A.A. Ryabko, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova // Journal of Physics: Conference Series, 19th Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics 27 November to 1 December 2017, St. Petersburg, Russian Federation. – 2018. – V. 993. – P. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/993/1/012024. – 6 p.
18. **Duan, J.F.** Synthesis of amorphous $ZnSnO_3$ hollow nanoboxes and their lithium storage properties / J.F. Duan, S.C. Hou, S.G. Chen, H.G. Duan // Materials Letters. – 2014. – V. 122. – P. 261-264. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.060.
19. **Jain, V.K.** Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films / V.K. Jain, P. Kumar, M. Kumar, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 8. – P. 3541-3546. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.212.
20. **Biswas, P.K.** Surface characterization of sol-gel derived indium tin oxide films on glass /

P.K. Biswas, A. De, L.K. Dua, L. Chkoda // *Bulletin of Materials Science*. – 2006. – V. 29. – I. 3. – P. 323-330. DOI: 10.1007/BF02706504.

21. **Налимова, С.С.** Исследование формирования слоев стannата цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, В.А. Мошников, А.А. Бобков, А.А. Рябко, З.Х. Калажиков // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – Вып. 7. – С. 1132-1134. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19.

22. **Men, H.** Fast synthesis of ultra-thin $ZnSnO_3$ nanorods with high ethanol sensing properties / H. Men, P. Gao, B. Zhou, et al. // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – I. 40. – P. 7581-7583. DOI: 10.1039/c0cc02222e.

References:

1. **Wang, Y.** Spatial separation of electrons and holes for enhancing the gas-sensing property of a semiconductor: $ZnO/ZnSnO_3$ nanorod arrays prepared by a hetero-epitaxial growth / Y. Wang, P. Gao, L. Sha, // *Journal of Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – № 17. – Art. № 175501. – 29 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa6ba.

2. **Gracheva, I.E.** A computer-aided setup for gas-sensing measurements of sensors based on semiconductor nanocomposites / I.E. Gracheva, A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, M.E. Plekh // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2008. – V. 51. – I. 3. – P. 462-465. DOI: 10.1134/S0020441208030251.

3. **Moshnikov, V.A.** Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – I. 37-40. – P. 2020-2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030.

4. **Biswas, A.** $ZnSnO_3$ nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants / A. Biswas, S. Saha, N.R. Jana // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – V. 2. – I. 2. – P. 1120-1128. DOI: 10.1021/acsanm.9b00107.

5. **Manikandan, M.** Exploration of photoanode characteristics of a mixed ferroelectric $ZnSnO_3$ and semiconducting Zn_2SnO_4 phase for photovoltaic applications / M. Manikandan, T. Mukilraj, C. Venkateswaran, S. Moorthy Babu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29. – I. 17. – P. 15106-15111. DOI: 10.1007/s10854-018-9651-6.

6. **Montenegro, J.E.** Nanoparticles of zinc stannates (ZTO): synthesis, characterization and electrical behavior in oxygen and acetone vapors / J.E. Montenegro, Y. Ochoa-Muñoz, J.E. Rodríguez-Páez // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – I. 2. – P. 2016-2032. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.181.

7. **Levkevich, E.A.** Synthesis, investigation and gas sensitivity of zinc stannate layers / E.A. Levkevich, A.I. Maksimov, S.A. Kirillova, S.S. Nalimova, V.M. Kondrat'ev // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus)*, St. Petersburg and Moscow, Russia, 27-30 January 2020. – 2020. – P. 984-986. DOI: 10.1109/EIconRus49466.2020.9039451.

8. **Nalimova, S.S.** Current state of studies on synthesis and application of zinc stannate (review) / S.S. Nalimova, A.I. Maksimov, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov // *Glass Physics and Chemistry*. – 2019. – V. 45. – I. 4. – P. 251-260. DOI: 10.1134/S1087659619040096.

9. **Sun, S.** Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications / S. Sun, S. Liang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – I. 39. – P. 20534-20560. DOI: 10.1039/c7ta06221d.

10. **Baruah, S.** Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis / S. Baruah, J. Dutta //

- Science and Technology of Advanced Materials. – 2011. – V. 12. – I. 1. – Art. № 013004. – 18 p. DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/013004.
11. **Wang, Z.** Hollow cubic $ZnSnO_3$ with abundant oxygen vacancies for H_2S gas sensing / Z. Wang, J. Miao, H. Zhang, D. Wang, J. Sun // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 391. – Art. № 122226. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122226.
12. **Shpak, A.P.** XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles / A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – V. 156-158. – P. 172-175. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.12.059.
13. **Karpova, S.S.** Surface functional composition and sensor properties of ZnO , Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$ / S.S. Karpova, V.A. Moshnikov, S.V. Mjakin, E.S. Kolovangina // Semiconductors. – 2013. – V. 47. – I. 3. – P. 392-395. DOI: 10.1134/S1063782613030123.
14. **Karpova, S.S.** Study of the effect of the acid-base surface properties of ZnO , Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$ oxides on their gas sensitivity to ethanol vapor / S.S. Karpova, V.A. Moshnikov, A.I. Maksimov, S.V. Mjakin, N.E. Kazantseva // Semiconductors. – 2013. – V. 47. – I. 8. – P. 1026-1030. DOI: 10.1134/S1063782613080095
15. **Nalimova, S.S.** Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing / S.S. Nalimova, S.V. Myakin, V.A. Moshnikov // Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V. 42. – I. 6. – P. 597-601. DOI: 10.1134/S1087659616060171.
16. **Lenshin, A.S.** Investigations of nanoreactors on the basis of p -type porous silicon: Electron structure and phase composition / A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 135. – I. 2-3. – P. 293-297. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.095.
17. **Ryabko, A.A.** Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide / A.A. Ryabko, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova // Journal of Physics: Conference Series, 19th Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics 27 November to 1 December 2017, St. Petersburg, Russian Federation. – 2018. – V. 993. – P. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/993/1/012024. – 6 p.
18. **Duan, J.F.** Synthesis of amorphous $ZnSnO_3$ hollow nanoboxes and their lithium storage properties / J.F. Duan, S.C. Hou, S.G. Chen, H.G. Duan // Materials Letters. – 2014. – V. 122. – P. 261-264. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.060.
19. **Jain, V.K.** Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films / V.K. Jain, P. Kumar, M. Kumar, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 8. – P. 3541-3546. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.212.
20. **Biswas, P.K.** Surface characterization of sol-gel derived indium tin oxide films on glass / P.K. Biswas, A. De, L.K. Dua, L. Chkoda // Bulletin of Materials Science. – 2006. – V. 29. – I. 3. – P. 323-330. DOI: 10.1007/BF02706504.
21. **Nalimova, S.S.** An x-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation / S.S. Nalimova, Z.V. Shomakhov, V.A. Moshnikov, A.A. Bobkov, A.A. Ryabko, Z.Kh. Kalazhokov // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – I. 7. – P. 1087-1090. DOI: 10.1134/S1063784220070142.
22. **Men, H.** Fast synthesis of ultra-thin $ZnSnO_3$ nanorods with high ethanol sensing properties / H. Men, P. Gao, B. Zhou, et al. // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – I. 40. – P. 7581-7583. DOI: 10.1039/c0cc02222e.

**ANALYSIS OF CHANGES IN THE SURFACE COMPOSITION DURING FORMATION OF
ZINC STANNATE NANOSTRUCTURES**

Z.V. Shomakhov¹, S.S. Nalimova², Z.Kh. Kalazhokov¹, V.A. Moshnikov²

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

²*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.222

Abstract: Zinc stannate nanostructures were synthesized by hydrothermal method, and zinc oxide nanorods were used as starting materials. Formation of multicomponent oxides was studied by using the X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that tin ions are gradually embedded in the crystal lattice of zinc oxide nanorods and replaced zinc ions during hydrothermal synthesis with the formation of zinc stannate nanostructures. The study of the synthesis time effect on the surface chemical composition of the prepared samples has shown formation of zinc stannate after 1 hour, that is confirmed by changes in the binding energies of zinc and oxygen. With a longer synthesis, zinc stannate nanostructures collapsed, thus zinc and tin oxides are practically not observed on the sample surface.

Keywords: zinc stannate, nanostructures, hydrothermal synthesis, x-ray photoelectron spectroscopy.

*Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и информационных технологий
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Налимова Светлана Сергеевна – к.ф.-м.н., ассистент кафедры микро- и нанoeлектроники
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)»*

*Калажиков Замир Хамидбиевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики наносистем
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры микро- и нанoeлектроники
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)»*

*Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Docent of the Department of Electronics and Information Technologies,
Kabardino-Balkarian State University*

*Svetlana S. Nalimova – Ph. D., Assistant of the Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg
Electrotechnical University «LETI»*

*Zamir Kh. Kalazhokov – Ph. D., Docent of the Department of Physics of Nanosystems, Kabardino-Balkarian
State University*

*Vyacheslav A. Moshnikov – D. Sc., Full Professor, Professor of the Micro- and Nanoelectronics Department,
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»*

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revised: 8.10.2020; принята/accepted 15.10.2020.