

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.971

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

Исследование трансформации поверхностной архитектуры синтезированных размолом порошков оксида цинка при травлении ионами аргона

И. А. Пронин¹✉, А. С. Комолов², А. С. Леньшин³, Н. Д. Якушова¹, А. А. Карманов¹

¹ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,
ул. Красная, 40, Пенза 440026, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии трансформации архитектуры поверхности порошков оксида цинка, предварительно полученных механическим размолом, при их травлении ионами аргона.

Экспериментальная часть: Травление происходило в два этапа продолжительностью по 30 с при токе 0.001 мА. Установлено, что на поверхности исходных порошков 45 % цинка входит в состав кристаллической решетки ZnO, а остальные 55 % существуют в форме гидроксида.

Выводы: Первый этап травления уменьшил долю гидроксильных групп на поверхности до 1 на 5 катионов цинка в решетке ZnO, а дальнейшее траление показало невозможность более глубокой очистки образца от OH-групп. Атомы углерода, напротив, практически полностью покинули поверхность порошка после окончания второго этапа травления.

Ключевые слова: оксид цинка, травление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00844, <https://rscf.ru/project/23-29-00844>.

Благодарности: Измерения частично выполнены с использованием оборудования Ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Для цитирования: Пронин И. А., Комолов А. С., Леньшин А. С., Якушова Н. Д., Карманов А. А. Исследование трансформации поверхностной архитектуры синтезированных размолом порошков оксида цинка при травлении ионами аргона. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 278–283. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

For citation: Pronin I. A., Komolov A. S., Lenshin A. S., Yakushova N. D., Karmanov A. A. Investigation of the transformation of the surface architecture of zinc oxide powders synthesized by grinding during etching with argon ions. *Condensed Matter and Interphases* 2025;27(2): 278–283. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

✉ Пронин Игорь Александрович, e-mail: pronin_i90@mail.ru

© Пронин И. А., Комолов А. С., Леньшин А. С., Якушова Н. Д., Карманов А. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов – материалы, находящие применение в газовой сенсорике, катализе и фотокатализе, прозрачных проводящих покрытиях и др. Часто полезные свойства этой группы материалов определяются состоянием их поверхности [1–3]. Например, соотношением поверхностных льюисовских и брёнстедовских центров можно регулировать чувствительность диоксида олова к этанолу [4]. Эффективность фотокатализаторов зависит как от скорости поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, так и от способности поверхности полупроводника адсорбировать частицы воды, углекислого газа, кислорода. В связи с этим исследование архитектуры поверхности представляет большой интерес. Однако особенностью этой группы материалов является интенсивное взаимодействие окружающей среды с их поверхностью, что затрудняет процесс исследования без дополнительных пробоподготовок. В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), как правило, используется предварительное ионное травление. Целью настоящей работы является исследование трансформации поверхностной архитектуры оксида цинка методом РФЭС при травлении ионами аргона. Объектом исследования выступил порошок оксида цинка, полученный на основе коммерческого (ООО «Вектон», Санкт-Петербург, Россия) путём размола в аттриторе в течение 5 ч в среде изопропилового спирта (параметры процесса размола: материал мелющих тел – диоксид циркония; диаметр мелющих тел – 3 мм; соотношение массы мелющих тел к массе ZnO – 18:1; скорость измельчения – 400 об/мин) [5].

2. Экспериментальная часть

Структуру поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH (TESCAN, Чехия) с детектором отраженных электронов. Кристаллическую структуру методом порошковой дифракции определяли на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (ЗАО «Буревестник», Россия) с CoK α -излучением в диапазоне $35^\circ < 2\theta < 85^\circ$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) с использованием спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с энергией фотонов Al-K α = 1486 эВ. Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована с использованием очищенной распылением по-

верхности Au в качестве эталона, так что энергия связи пика Au 4f7/2 была установлена на уровне 84.0 эВ. Травление поверхности образца ионами аргона Ar $^+$ происходило при токе 0.001 мА в течение 30 с (режим 1) и 60 с (режим 2) соответственно.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена дифрактограмма исходного образца и микрофотография его поверхности.

Видно, что порошок ZnO представлен кристаллитами с большим разбросом по размерам в диапазоне 50 нм – 1 мкм. Анализ дифрактограммы показывает наличие рефлексов (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) и (201), соответствующих кристаллической структуре вюрцита [6], других фаз в образце обнаружено. Совместный расчёт размеров областей когерентного рассеяния [7] и микродеформаций образца показал, что средний размер кристаллитов составляет ~ 21 нм при деформациях $\sim 0.575\%$, что указывает на то, что материал находится в достаточно напряженном состоянии, а кристаллиты, визуализируемые с помощью сканирующей электронной микроскопии, организованы из большого числа монокристаллов.

На рис. 2 представлен обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр исходного образца оксида цинка, указывающий на присутствие элементов, отвечающих как химическому составу материала (Zn и O), так и являющихся следствием загрязнения его поверхности органическими компонентами (C). Достоверно идентифицируются низкоэнергетические компонен-

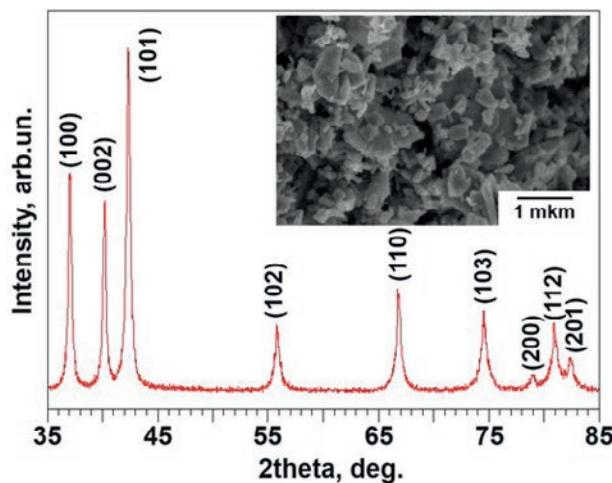


Рис. 1. Дифрактограмма образца порошка оксида цинка и микрофотография его поверхности

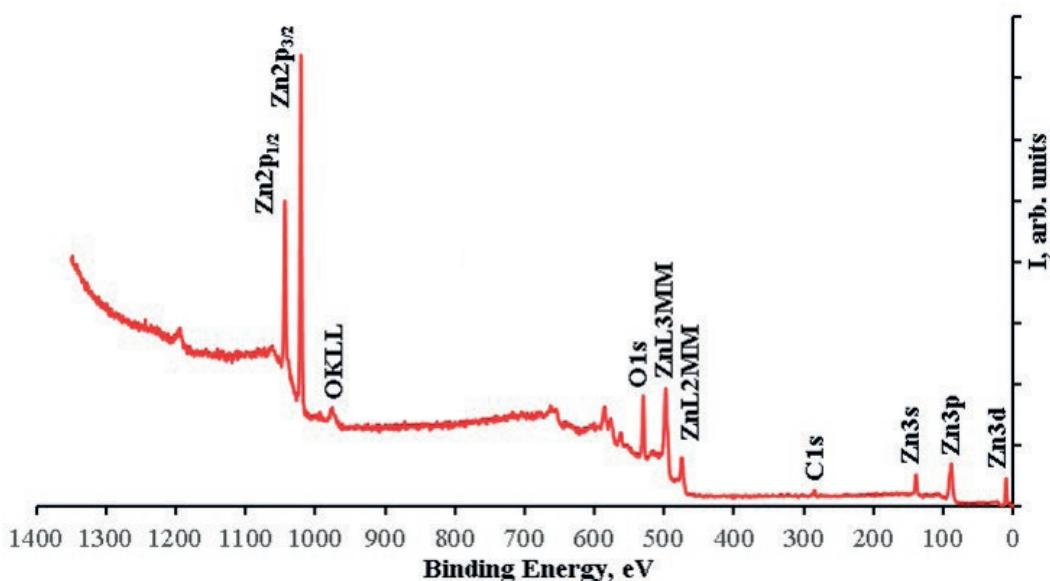


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр оксида цинка до травления ионами аргона

ты спектра, отвечающие валентной зоне ($Zn3d$, $Zn3p$, $Zn3s$), высокоэнергетические компоненты оставшихся уровней ($Zn2p3/2$ и $Zn2p1/2$), а также Оже-пики, такие как Zn LMM.

Отдельные компоненты рентгеновских фотоэлектронных спектров исходного и обработанного в обоих режимах образца представлены на рис. 3, а в табл. 1 приведен химический состав. Рассмотрим особенности исходного порошка (кривая 1 рис. 3). Спектр $Zn2p$ представлен дуплетом с энергиями связи BE 1021.08 эВ ($Zn2p3/2$) и 1044.50 эВ ($Zn2p1/2$). Для дальнейшего анализа будем использовать $Zn2p3/2$. Данная кривая имеет симметричный вид и, как правило, значение энергии связи позволяет отнести её к катиону цинка Zn^{2+} в кристаллической решетке ZnO . Тем не менее, практика показывает, при этих же значениях BE можно идентифицировать катион цинка в молекуле гидроксида $Zn(OH)_2$, поэтому достоверно отличить оксид и гидроксид цинка методом РФЭС не представляется возможным [8]. Спектр $O1s$, напротив, асимметричен, в нём можно выделить две формы: $O(lat)$ с энергией связи 529.9 эВ (соответствует аниону кислорода O^{2-} в кристаллической решетке ZnO) и $O(ads)$ с энергией связи 531.30 эВ (со-

ответствует кислороду в молекулах, адсорбированных на поверхности: OH -группах, CO_2 и т. п.) [9]. Спектр $C1s$ также асимметричен и его можно разложить на три компоненты с энергиями связи 285.00, 286.20 и 289.00 эВ: первый соответствует связям $-C-C-$ в структуре графита (является реперной точкой спектра); второй – поверхностным группам $C-H$; третий – группам $C=O$, сформированным на поверхности порошка за счёт химической адсорбции атмосферного углекислого газа [10].

Поскольку атомные доли $[Zn]$ и $[O(lat)]$ в исходном образце не равны между собой, то, исходя из соотношения в $[Zn(lat)] = [O(lat)]$ в оксиде цинка, можно предположить, что часть атомов цинка в образце не занимает позицию в кристаллической решетке, а, вероятно, находится в гидроксилированном состоянии в виде $Zn(OH)_2$. Расчёт показывает, что на нетравленой поверхности лишь 45 % катионов цинка можно отнести к ZnO – табл. 2.

Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности образца при его травлении ионами аргона. Соотношение $Zn(lat)/Zn$ увеличивается при первом этапе травления с 0.45 до 0.55, при этом второй этап уже не оказывает никако-

Таблица 1. Химический состав поверхности по данным РФЭС

Образец	Zn, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	O(lat), ат. %	O(ads), ат. %
0	54.00	36.08	9.92	24.08	12.00
1	57.68	38.09	4.23	31.66	6.43
2	60.08	37.44	2.49	32.26	5.18

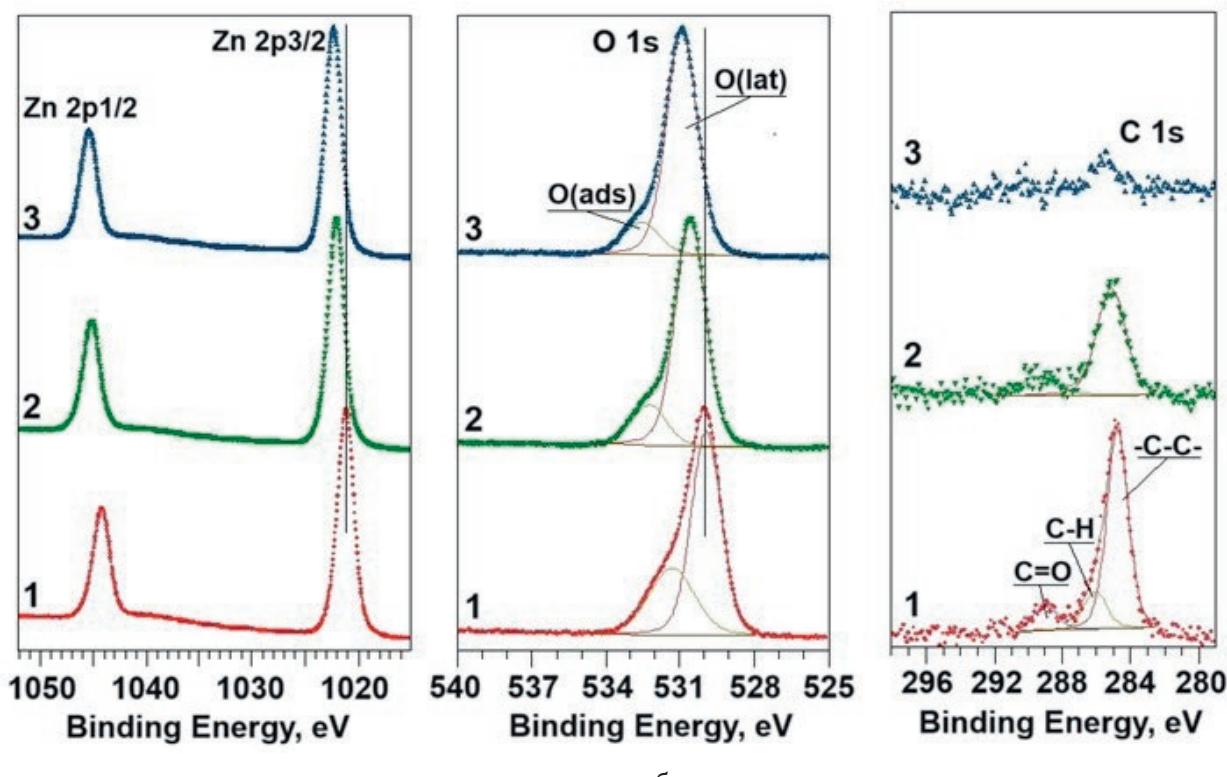


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Zn2p (а), O1s (б) и C1s (в) (кривая 1 – исходный образец; кривая 2 – травление в режиме 1; кривая 3 – травление в режиме 2)

Таблица 2. Соотношения поверхностных форм по данным РФЭС

Образец	Zn(lat)/Zn	Zn(lat)/O(ads)	Zn(lat)/C	Zn(lat)/(O(ads)+C)	BE Zn2p3/2, эВ
0	0.45	2.03	2.45	1.11	1021.08
1	0.55	4.93	7.50	2.98	1022.08
2	0.54	6.26	13.03	4.23	1022.33

го влияния на долю атомов цинка, входящих в состав оксида. По всей видимости это, в первую очередь, связано с десорбцией поверхностных гидроксильных групп, которая завершается уже на первой стадии травления, и вторая практически не влияет на этот процесс. Соотношение Zn(lat)/O(ads) показывает, что, если на исходном образце в среднем 1 атом кислорода в составе адсорбированных частиц приходился на 2 катиона Zn²⁺ в решетке ZnO, то после первого этапа травления уже на пять, а после второго – чуть более чем на шесть. Вместе с тем, что значения Zn(lat)/Zn после первого и второго этапа травления практически одинаковые, это говорит, что не все частицы O(ads) связаны непосредственно с катионами цинка в виде гидроксильных групп. Существуют иные поверхностные формы, которые, судя по химическому составу образца, содержат углерод.

Рассмотрим трансформацию соотношения Zn(lat)/C в процессе травления. В исходном образце в среднем один атом углерода приходится на 2.45 катионов цинка; первый этап травления увеличивает это число до 7.5, а второй – до ~ 13. Это показывает, что за два этапа травления возможно практически полное удаление углерода с поверхности образца как в виде остатков органических молекул и карбонатоподобных форм, так и в форме графита. Также в табл. 2 приведено соотношение Zn(lat)/(O(ads)+C), характеризующее количество адсорбированных частиц, приходящихся на катион Zn²⁺ в решетке ZnO. До травления Zn(lat) ~ (O(ads)+C), что говорит о сильной загрязнённости поверхности порошка. Первый этап обработки ионами аргона позволил снизить количество примесей на поверхности до одной частицы на три катиона Zn²⁺, а второй – до 4.23.

Следует также отметить увеличение энергии связи $Zn2p3/2$ в ходе травления (табл. 2). Этот процесс сопровождается увеличением энергии связи $O1s$ примерно на те же значения, при этом энергия связи $C1s$ не меняется. Это говорит об изменении эффективной степени окисления катиона цинка и изменении соотношения ионов Zn и O , занимающих регулярные позиции в узлах кристаллической решетки оксида. Это указывает на процесс удаления с поверхности $Zn(lat)$ и формирование вакансий в подрешетке цинка V_{Zn} [11]. В связи с этим процессом и выбрана энергия пучка ионов аргона, соответствующая току в 1 0001 мА: при большем значении происходит не только стравливание адсорбированных частиц, но и разрушение приповерхностной структуры кристаллитов; меньшее значение не позволяет эффективно удалять поверхностные гидроксильные группы. Времена обработки в 30 и 60 с выбраны в качестве типичных, наглядно демонстрирующих физико-химические процессы, происходящие на поверхности.

4. Выводы

Методом РФЭС изучена трансформация поверхностных групп порошков оксида цинка, предварительно полученных методом механического размола, при травлении ионами аргона. Порошки имели кристаллическую структуру вюрцита со средним размером областей когерентного рассеяния ~ 20 нм. Установлено, что на поверхности исходного образца лишь 45 % атомов цинка входило в кристаллическую решетку ZnO , остальные существовали в форме гидроксида. Первый этап травления повысил долю атомов цинка в решетке оксида до 55 %, однако второй этап не изменил этого соотношения. Детальный анализ показал, что для порошка имеется предельное соотношение, составляющее одну гидроксильную группу на 5 – 6 катионов цинка в кристаллической решетке, а более глубокая очистка от OH -групп путём увеличения времени травления затруднительна. Напротив, атомы углерода (существуют как в виде графита, так и составе органических молекул) и частицы кислорода, входящие в остатки органических групп в комбинации с углеродом, практически полностью удаляются с поверхности: после двух этапов травления на 13 катионов цинка приходился всего 1 атом С.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Dutta T., Noushin T., Tabassum S., Mishra S. K. Road map of semiconductor metal-oxide-based sensors: a review. *Sensors*. 2023;23(15): 6849. <https://doi.org/10.3390/s23156849>
2. Zaki R. S. R. M., Jusoh R., Chanakaewsomboon I., Setiabudi H. D. Recent advances in metal oxide photocatalysts for photocatalytic degradation of organic pollutants: a review on photocatalysts modification strategies. *Materials Today: Proceedings*. 2023;107: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.102>
3. Lu B., Zhuge F., Zhao Y., ... Lu J. Amorphous oxide semiconductors: from fundamental properties to practical applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2023;27(4): 101092. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101092>
4. Аверин И. А., Пронин И. А., Мошников В. А., ... Кузнецова М. В. Анализ катализитических и адсорбционных свойств d -металлов-модификаторов диоксида олова. *Нано- и микросистемная техника*. 2014;168(7): 47–51. EDN: SIGHHN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=sighhn>
5. Пронин И. А., Якушова Н. Д., Сычев М. М., ... Мошников В. А. Эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка, полученных методом размола в аттиторе. *Физика и химия стекла*. 2019;3(45): 274–287. <https://doi.org/10.1134/s0132665119010153>
6. Van Heerden J. L., Swanepoel R. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 1997;1-2(299): 72–77. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09281-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09281-4)
7. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*. 2011;9(6): 534–534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>
8. Marrani A. G., Caprioli F., Boccia A., Zanoni R., Decker F. Electrochemically deposited ZnO films: an XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18: 505–513. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2281-2>
9. Das J., Pradhan S. K., Sahu D. R., ... Roul B. K. Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*. 2010;10(405): 2492–2497. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.020>
10. Au C. T., Hirsch W., Hirschwald W. Adsorption and interaction of carbon dioxide, formic acid and hydrogen/carbon dioxide mixtures on (1010) zinc oxide surfaces studied by photoelectron spectroscopy (XPS and UPS). *Surface Science*. 1988;3(199): 507–517. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90918-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90918-1)
11. Pronin I. A., Averin I. A., Karmanov A. A., ... Korotcenkov G. Control over the surface properties of zinc oxide powders via combining mechanical, electron beam,

and thermal processing. *Nanomaterials*. 2022;11(12): 1924. <https://doi.org/10.3390/nano12111924>

Информация об авторах

Пronин Игорь Александрович, д. т. н., доцент, заведующий кафедрой «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3037-3601>
pronin_i90@mail.ru

Комолов Алексей Сергеевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры «Электроника твердого тела», Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2942-9823>
akomolov07@ya.ru

Леньшин Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>
lenshinas@phys.vsu.ru

Якушова Надежда Дмитриевна, к. т. н., доцент кафедры «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0358-7818>
yand93@mail.ru

Карманов Андрей Андреевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8318-8149>
starosta07km1@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 30.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.