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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

УДК 621.382

Оригинальная статья

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА СЛОЕВ ДИОКСИДА ОЛОВА

З.В. Шомахов¹, С.С. Налимова², Р.М. Калмыков¹, К. Аубекеров², В.А. Мошников²

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

360004, Россия, 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
sskarpova@list.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.447

Аннотация: Слои диоксида олова синтезированы гидротермальным методом из водного раствора SnF_2 . Наночастицы серебра осаждены на поверхность полученных слоев методом фотовосстановления. Проведено исследование морфологии поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии. Размер наночастиц серебра зависит от концентрации раствора $AgNO_3$, используемого для проведения реакции фотовосстановления. При синтезе из раствора с концентрацией 0,02 М размер полученных наночастиц варьируется от 10 до 100 нм, при увеличении концентрации раствора в два раза размер наночастиц составляет порядка 100 нм. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен состав поверхности слоев до и после осаждения наночастиц серебра. При выбранных условиях синтеза формируется слой диоксида олова без посторонних включений, и происходит осаждение металлического серебра. Химический сдвиг пиков олова и кислорода после осаждения наночастиц серебра свидетельствует об обмене электронами между оловом и серебром. Полученные слои представляют интерес для применения в области полупроводниковых адсорбционных газовых сенсоров.

Ключевые слова: диоксид олова, наночастицы серебра, газовые сенсоры, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

1. Введение

В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов являются одними из наиболее широко изученных. Сенсоры этого типа обычно основаны на стабильных широкозонных оксидах, таких как SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 и др. [1-9]. Среди этих оксидов SnO_2 считается лучшим материалом для полупроводниковых газовых сенсоров, так как является широкозонным ($E_g = 3,6$ эВ) и обладает хорошей термической и химической стабильностью.

Для улучшения газочувствительных свойств полупроводниковых металлооксидных сенсоров широко используется легирование, декорирование металлами или создание нанокомпозитов с другими полупроводниками [10, 11]. Модифицирование оксидных материалов наночастицами металлов является эффективным подходом для улучшения

газочувствительных свойств. Образование границы раздела между двумя разнородными материалами, такими как SnO_2 и Ag , приводит к выравниванию уровней Ферми и способствует переносу заряда и образованию области обедненного заряда, что обеспечивает улучшение характеристик сенсора. Показано, что нанотрубки SnO_2 с наночастицами Ag_2O обладают значительным быстродействием при детектировании этанола и метилэтилкетона [12]. Декорирование сетчатых структур из наностержней SnO_2 наночастицами Ag увеличивает чувствительность и селективность по отношению к этанолу [13].

Дополнительное облучение структуры «оксид металла - наночастицы серебра» светом может повысить чувствительность за счет эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Сенсор $Ag-WO_3$ с высокой чувствительностью и селективностью к парам спирта был разработан в [14]. Чувствительность сенсора улучшилась при освещении, особенно на длинах волн 405 и 900 нм, что находится в резонансе с полосой поглощения наночастиц серебра и поверхностных кислородных вакансий в WO_3 . Было показано, что воздействие ультрафиолетового света на сенсор на основе наноструктур ZnO , легированных серебром, способствует повышению чувствительности к NO и снижению рабочей температуры [15]. Также было обнаружено и объяснено увеличение чувствительности наночастиц ZnO , легированных серебром, к NO_2 при освещении [16]. Предполагается, что наночастицы серебра и поверхностные кислородные вакансии могут захватывать электроны, тем самым улучшая разделение зарядов, а каталитическое действие наночастиц серебра способствует адсорбции молекул газа.

Целью данной работы было исследование химического состава и морфологии поверхности слоев SnO_2 , полученных гидротермальным методом и модифицированных наночастицами серебра, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, перспективных для применения в газовых сенсорах.

2. Эксперимент

Слои оксида олова синтезировали в водном растворе. В качестве прекурсора использовали неорганическую соль SnF_2 . Раствор нагревали до 90 °С и выдерживали в течение двух часов. В результате формирования и роста частиц SnO_2 образовывался белый осадок. Частицы постепенно осаждались на подложку. Полученные слои на подложках промывали водой и сушили на воздухе. Наночастицы серебра осаждали методом фотовосстановления из водного раствора нитрата серебра. Подложки,

покрытые слоем SnO_2 , погружали в водный раствор с различными концентрациями AgNO_3 (0,02 М и 0,04 М) и подвергали воздействию света с длиной волны 253 нм в течение 5 минут. Затем образцы промывали и сушили на воздухе. При воздействии света ультрафиолетового диапазона в диоксиде олова происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Фотогенерированные электроны восстанавливают Ag^+ в растворе, и на поверхности SnO_2 образуются ядра Ag в нейтральной форме. Дальнейшие процессы восстановления приводят к росту этих ядер. В результате образуются наночастицы серебра.

Синтезированные слои диоксида олова с наночастицами серебра, полученные на подложках из полиэтилентерефталата с проводящим покрытием из оксида индия-олова (PET-ITO), были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (NTEGRA Thermo, NT-MDT).

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

Проанализированы АСМ-изображения слоев диоксида олова с наночастицами серебра, синтезированных на подложках PET-ITO. Наночастицы серебра размером от 10 до 100 нм четко наблюдаются на изображениях, полученных в режиме фазового контраста. Увеличение концентрации нитрата серебра приводит к увеличению размера частиц до ~100 нм.

Сравнение обзорных спектров SnO_2 до и после модифицирования наночастицами серебра приведено на рис. 2. На спектре образца диоксида олова наблюдаются пики, соответствующие элементам Sn , O и C . На спектре образца с наночастицами серебра появляется дополнительный пик, соответствующий Ag . Никаких дополнительных пиков на спектрах не наблюдается, поэтому можно сделать вывод о формировании чистого оксида олова в результате гидротермальной реакции из раствора фторида олова, а также о формировании серебра при фотовосстановлении.

На спектрах основного уровня олова $\text{Sn}3d$ для SnO_2 и $\text{SnO}_2 - \text{Ag}$, показанные на рис. 3, наблюдается два пика, которые относятся к характеристическим спин-орбитальным пикам $\text{Sn}3d\ 5/2$ и $\text{Sn}3d\ 3/2$ [17].

При этом для образца SnO_2 энергия связи $\text{Sn}3d\ 5/2$ составляет 487,2 эВ, а $\text{Sn}3d\ 3/2$ – 495,6 эВ. После реакции фотовосстановления серебра положение пиков сдвигается на 0,6 эВ в сторону меньшей энергии связи.

Рис. 1. АСМ-изображения слоев $\text{SnO}_2 - \text{Ag}$ на подложках РЕТ-ИТО, нанесенных из растворов AgNO_3 с различными концентрациями: а – 0,02 М, рельеф поверхности (2×2 мкм); б – 0,02 М, фазовый контраст (2×2 мкм); в – 0,04 М, рельеф поверхности (5×5 мкм); г – 0,04 М, рельеф поверхности (2×2 мкм).

Значение спин-орбитального расщепления между двумя пиками составляет 8,4 эВ, что свидетельствует о наличии олова в заряженном состоянии Sn^{4+} [18]. На спектре основного уровня серебра (см. рис. 5) наблюдаются два пика с энергиями связи 367,6 эВ ($\text{Ag}3d\ 5/2$) и 373,6 эВ ($\text{Ag}3d\ 3/2$). Разница в энергии между $\text{Ag}3d\ 5/2$ и $\text{Ag}3d\ 3/2$ составляет 6,0 эВ, что характерно для металлического серебра [19]. Наблюдаемые

энергии связи $Ag3d_{5/2}$ и $Ag3d_{3/2}$ ниже стандартных энергий связи для чистого металлического серебра, которые составляют 368,1 эВ и 374,1 эВ. Эта разница энергетических позиций может быть обусловлена возникновением переноса электронов между Ag и SnO_2 [20], что свидетельствует о сильном взаимодействии между ними.

Рис. 2. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов SnO_2 и $SnO_2 - Ag$.

Рис. 3. Спектр уровня $Sn3d$ образцов SnO_2 и $SnO_2 - Ag$.

Рис. 4. Спектр уровня $Ag3d$ образца $SnO_2 - Ag$.

Проведена деконволюция уширенных спектров основного уровня кислорода $O1s$ для SnO_2 и $SnO_2 - Ag$ (см. рис. 4). Во всех образцах кислород присутствует в двух состояниях: кислород кристаллической решетки диоксида олова (530,9 эВ для SnO_2 и 530,4 эВ для $SnO_2 - Ag$) и кислород поверхностных гидроксильных групп (532,1 эВ для SnO_2 и 531,6 эВ для $SnO_2 - Ag$) [21-24]. После осаждения наночастиц серебра происходит сдвиг пиков кислорода на 0,6 эВ в сторону меньшей энергии связи, а также увеличение содержания гидроксильных групп на поверхности слоев.

Рис. 5. Спектры уровня $O1s$ образцов: а – SnO_2 , б – $SnO_2 - Ag$.

Серебро, как благородный металл, участвует в образовании гетероструктур металл-полупроводник. Механизм газовой чувствительности структур с гетеропереходами заключается в следующем [25]. Когда оксид металла n -типа вступает в контакт с металлом, носители заряда могут перераспределяться. Электроны перемещаются из металла в полупроводник. Когда датчик находится в окружающей атмосфере, молекулы кислорода адсорбируются на поверхности с захватом электронов из полупроводника, образуя отрицательно заряженные частицы, тем самым увеличивая сопротивление. При воздействии восстановительного газа, такого как изопропиловый спирт, электроны возвращаются в зону проводимости, что приводит к снижению сопротивления.

4. Заключение

Таким образом, в статье показаны возможности синтеза слоев диоксида олова, модифицированных наночастицами серебра. Показано, что при использовании для фотовосстановления раствора нитрата серебра с концентрацией 0,02 М на поверхности диоксида олова образуются наночастицы серебра с размерами 10–100 нм, при увеличении концентрации раствора в два раза образуются частицы размером порядка 100 нм. Исследование состава поверхности образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что при гидротермальном синтезе из раствора SnF_2 образуются слои, состоящие из наночастиц диоксида олова. При проведении реакции фотовосстановления на поверхности диоксида олова формируются наночастицы серебра Ag^0 . При фотовосстановлении происходит перераспределение электронной плотности между серебром и диоксидом олова, приводящее к сдвигу пиков олова и кислорода. Полученные наноструктурированные слои перспективны для применения в газовых сенсорах.

Библиографический список:

1. **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. – P. 2020-2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030.
2. **Bakin, A.S.** SnO_2 based gas sensitive sensor / A.S. Bakin, M.V. Bestaev, D.Tz. Dimitrov, et al. // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 296. – I. 1-2. – P. 168-171. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09345-5.
3. **Dimitrov, D.Tz.** Investigation of the electrical and ethanol-vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin film doped with copper / D.Tz. Dimitrov, N.K. Nikolaev, K.I. Papazova et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 392. – P. 95-108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.049.
4. **Nalimova, S.S.** Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing / S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, S.V. Myakin // *Glass Physics and Chemistry*. – 2016. – V. 42. – I. 6. – P. 597-601. DOI: 10.1134/S1087659616060171.
5. **Bobkov, A.A.** Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature / A.A. Bobkov, D.S. Mazing, A.A. Ryabko et al. // 2018 IEEE International conference on electrical engineering and photonics (EEExPolytech), 22-23 October 2018, St. Petersburg, Russia. – New York: IEEE, 2018. – P. 219-221. DOI: 10.1109/EEExPolytech.2018.8564407.
6. **Nalimova, S.S.** Investigation of the vapor-sensitive properties of zinc oxide layers by impedance spectroscopy / S.S. Nalimova, I.E. Kononova, V.A. Moshnikov et al. // *Bulgarian Chemical Communications*. 2017. – V. 49. – № 1. – P. 121-126.
7. **Krasteva, L.K.** Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide layers for sensor applications / L.K. Krasteva, D.T. Dimitrov D.Tz., K.I. Papazova et al. // *Semiconductors*. – 2013. – V. 47. – I. 4. – P. 586-591. DOI: 10.1134/S1063782613040155.
8. **Wang, M.** A novel room temperature ethanol gas sensor based on 3D hierarchical flower-like TiO_2 microstructures / M. Wang, Y. Zhu, D. Meng, K. Wang, C. Wang. // *Materials Letters*. – 2020. – V. 277. – Art. № 128372. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128372.
9. **Adilakshmi, G.** Electron beam evaporated nanostructure WO_3 films for gas sensor application / G. Adilakshmi, A. Sivasankar Reddy, P. Sreedhar Reddy, Ch. Seshendra Reddy // *Materials Science and Engineering B*. – 2021. – V. 273. – Art. № 115421. – 8 p. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115421.
10. **Bhardwaj, N.** Structural, optical and gas sensing properties of Ag-SnO_2 plasmonic nanocomposite thin films / N. Bhardwaj, S. Mohapatra // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – I. 15. – P. 17237-17242. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.017.
11. **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.
12. **Chen, X.** Templating synthesis of SnO_2 nanotubes loaded with Ag_2O nanoparticles and their enhanced gas sensing properties / X. Chen, Z. Guo, W.-H. Xu et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – I. 11. – P. 2049–2056. DOI: 10.1002/adfm.201002701.
13. **Wu, R.J.** Ag@SnO_2 core-shell material for use in fast-response ethanol sensor at room operating temperature / R.J. Wu, D.J. Lin, M.R. Yu, M.H. Chen, H.F. Lai // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – V. 178. – P. 185-191. DOI: 10.1016/j.snb.2012.12.052.
14. **Yao, Y.** Ag nanoparticle-sensitized WO_3 hollow nanosphere for localized surface plasmon enhanced gas sensors / Y. Yao, F. Ji, M. Yin et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – I. 28. – P. 18165-18172. DOI: 10.1021/acsami.6b04692.
15. **Tsai, Y.-T.** High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag -doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode / Y.-T. Tsai, S.-J. Chang, L.-W. Ji et al. // *ACS Omega*. – 2018. – V. 3. – I. 10. – P. 13798-13807. DOI: 10.1021/acsomega.8b01882.
16. **Zhang, Q.** Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles / Q. Zhang, G. Xie, M. Xu et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2018. – V. 259. – P. 269-281. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.052.
17. **Babu, B.** Bandgap tuning and XPS study of SnO_2 quantum dots / B. Babu, I. Neelakanta Reddy, K. Yoo, D. Kim, J. Shim // *Materials Letters*. – 2018. – V. 221. – P. 211-215. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.107.
18. **Zhang, Z.** Electrospun nanofibers of Zn-SnO_2 heterojunction with high photocatalytic activity / Z. Zhang, C. Shao, X. Li et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – I. 17. – P. 7920-7925. DOI:

10.1021/jp100262q.

19. **Ansari, S.** Visible light-driven photocatalytic and photoelectrochemical studies of $Ag-SnO_2$ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm / S. Ansari, M. Khan, M. Ansari, J. Lee, M. Cho // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – I. 49. – P. 26013-26021. DOI: 10.1039/C4RA03448A.

20. **Babu, B.** One pot synthesis of $Ag-SnO_2$ quantum dots for highly enhanced sunlight-driven photocatalytic activity / B. Babu, M. Cho, C. Byon, J. Shim // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 731. – P. 162-171. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.011.

21. **Nalimova, S.S.** An X-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation / S.S. Nalimova, Z.V. Shomakhov, V.A. Moshnikov et al. // *Technical Physics*. – 2020. – V. 65. – I. 7. – P. 1087-1090. DOI: 10.1134/s1063784220070142.

22. **Nalimova, S.S.** Study of surface chemical composition of oxide nanostructures by X-ray photoelectron spectroscopy / S.S. Nalimova, A.A. Bobkov, A.A. Ryabko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012034. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012034.

23. **Шомахов, З.В.** Анализ изменения состава поверхности при образовании наноструктур стannата цинка / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, З.Х. Калажиков, В.А. Мошников // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – № 12. – С. 222-231. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.222.

24. **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.

25. **Xing, X.** Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag -loaded ZnO heterojunction nanocomposites / X. Xing, X. Xiao, L. Wang, Y. Wang // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – V. 247. – P. 797-806. DOI: 10.1016/j.snb.2017.03.077.

References:

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

2. Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz. et al. SnO_2 based gas sensitive sensor, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 296, issue 1-2, pp. 168-171. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09345-5.

3. Dimitrov D.Tz., Nikolaev N.K., Papazova K.I. et al. Investigation of the electrical and ethanol-vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin film doped with copper, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 392, pp. 95-108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.049.

4. Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Myakin S.V. Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing, *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, issue 6, pp. 597-601. DOI: 10.1134/S1087659616060171.

5. Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A. et al. Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature, *IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)*, 22-23 October 2018, St. Petersburg, Russia. New York, IEEE, 2018, pp. 219-221. DOI: 10.1109/EExPolytech.2018.8564407.

6. Nalimova S.S., Kononova I.E., Moshnikov V.A. et al. Investigation of the vapor-sensitive properties of zinc oxide layers by impedance spectroscopy, *Bulgarian Chemical Communications*, 2017, vol. 49, no. 1, pp. 121-126.

7. Krasteva L.K., Dimitrov D.Tz., Papazova K.I. et al. Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide layers for sensor applications, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 4, pp. 586-591. DOI: 10.1134/S1063782613040155.

8. Wang M., Zhu Y., Meng D., Wang K., Wang C. A novel room temperature ethanol gas sensor based on 3D hierarchical flower-like TiO_2 microstructures, *Materials Letters*, 2020, vol. 277, art. no. 128372, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128372.

9. Adilakshmi G., Sivasankar Reddy A., Sreedhar Reddy P., Seshendra Reddy Ch. Electron beam evaporated nanostructure WO_3 films for gas sensor application, *Materials Science and Engineering B*, 2021, vol. 273, art. no. 115421, 8 p. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115421.

10. Bhardwaj N., Mohapatra S. Structural, optical and gas sensing properties of $Ag-SnO_2$ plasmonic nanocomposite thin films, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, issue 15, pp. 17237-17242. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.017.

11. Karpova S.S., Moshnikov V.A., Mjakin S.V., Kolovangina E.S. Surface functional composition and sensor properties of ZnO , Fe_2O_3 , and $ZnFe_2O_4$, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 3, pp. 392-395. DOI: 10.1134/S1063782613030123.
12. Chen X., Guo Z., Xu W.-H. et al. Templating synthesis of SnO_2 nanotubes loaded with Ag_2O nanoparticles and their enhanced gas sensing properties, *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, issue 11, pp. 2049-2056. DOI: 10.1002/adfm.201002701.
13. Wu R.J., Lin D.J., Yu M.R., Chen M.H., Lai H.F. $Ag@SnO_2$ core-shell material for use in fast-response ethanol sensor at room operating temperature, *Sensors and Actuators B*, 2013, vol. 178, pp. 185-191. DOI: 10.1016/j.snb.2012.12.052.
14. Yao Y., Ji F., Yin M. et al. Ag nanoparticle-sensitized WO_3 hollow nanosphere for localized surface plasmon enhanced gas sensors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, issue 28, pp. 18165-18172. DOI: 10.1021/acsami.6b04692.
15. Tsai Y.-T., Chang S.-J., Ji L.-W. et al. High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag -doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode, *ACS Omega*, 2018, vol. 3, issue 10, pp. 13798-13807. DOI: 10.1021/acsomega.8b01882.
16. Zhang Q., Xie G., Xu M. et al. Visible light-assisted room temperature gas sensing with $ZnO-Ag$ heterostructure nanoparticles, *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 259, pp. 269-281. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.052.
17. Babu B., Neelakanta Reddy I., Yoo K., Kim D., Shim J. Bandgap tuning and XPS study of SnO_2 quantum dots, *Materials Letters*, 2018, vol. 221, pp. 211-215. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.107.
18. Zhang Z., Shao C., Li X. et al. Electrospun nanofibers of $Zn-SnO_2$ heterojunction with high photocatalytic activity, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, issue 17, pp. 7920-7925. DOI: 10.1021/jp100262q.
19. Ansari S., Khan M., Ansari M., Lee J., Cho M. Visible light-driven photocatalytic and photoelectrochemical studies of $Ag-SnO_2$ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, issue 49, pp. 26013-26021. DOI: 10.1039/C4RA03448A.
20. Babu B., Cho M., Byon C., Shim J. One pot synthesis of $Ag-SnO_2$ quantum dots for highly enhanced sunlight-driven photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 731, pp. 162-171. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.011.
21. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Moshnikov V.A. et al. An X-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 7, pp. 1087-1090. DOI: 10.1134/s1063784220070142.
22. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Ryabko A.A. et al. Study of surface chemical composition of oxide nanostructures by X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, art. no. 012034, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012034.
23. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Kalazhkov Z.Kh., Moshnikov V.A. Analiz izmeneniya sostava poverkhnosti pri obrazovanii nanostruktur stannata tsinka [Analysis of changes in the surface composition during formation of zinc stannate nanostructures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue. 12, pp. 222-231. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.222. (In Russian)
24. Karpova S.S., Moshnikov V.A., Maksimov A.I., Mjakin S.V., Kazantseva N.E. 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, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 8, pp. 1026-1030. DOI: 10.1134/S1063782613080095.
25. Xing X., Xiao X., Wang L., Wang Y. Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag -loaded ZnO heterojunction nanocomposites, *Sensors and Actuators B*, 2017, vol. 247, pp. 797-806. DOI: 10.1016/j.snb.2017.03.077.

Original paper

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF TIN DIOXIDE LAYERS MODIFIED BY SILVER NANOPARTICLES

Z.V. Shomakhov¹, S.S. Nalimova², R.M. Kalmykov¹, K. Aubekov², V.A. Moshnikov²

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

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.447

Abstract: Tin dioxide layers were synthesized by hydrothermal method from an aqueous solution of

SnF_2 . Silver nanoparticles were deposited on the surface of the obtained layers by the photoreduction method. The surface morphology of the samples was studied by atomic force microscopy. The size of the silver nanoparticles depends on the concentration of the AgNO_3 solution used for the photoreduction reaction. When synthesized from 0,02 M solution with a concentration of, the size of the nanoparticles varies from 10 to 100 nm, when the concentration of the solution is doubled, the size of the nanoparticles is about 100 nm. The surface composition of the layers before and after the deposition of silver nanoparticles was studied using the X-ray photoelectron spectroscopy. It was shown that a layer of the tin dioxide is formed without external inclusions, and metallic silver is deposited. The chemical shift of the peaks of tin and oxygen after the deposition of silver nanoparticles indicates the exchange of electrons between tin and silver. The synthesized layers are of interest for application in the field of semiconductor adsorption gas sensors.

Keywords: tin dioxide, silver nanoparticles, gas sensors, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

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

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

Калмыков Рустам Мухамедович – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Аубекеров Кирилл – магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

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, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University

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

Rustam M. Kalmykov – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Kirill Aubekarov – graduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

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

Поступила в редакцию/received: 29.08.2021; после рецензирования/revised: 23.09.2021; принята/accepted 28.09.2021.