



# СИНТЕЗ ПЛЕНОК $Zn_2SnO_4$ , ОСАЖДЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗ-ТЕХНОЛОГИИ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГАЗОВЫХ ДАТЧИКАХ $NO_2$ ДЛЯ ПРИБОРА ДИАГНОСТИКИ БРОНХИАЛЬНОЙ АСТМЫ

## SYNTHESIS OF $Zn_2SnO_4$ FILMS DEPOSITED USING SPRAY PYROLYSIS TECHNOLOGY AND THEIR APPLICATION IN $NO_2$ GAS SENSORS FOR A BRONCHIAL ASTHMA DIAGNOSTIC DEVICE

В.Е.Полковников\*, аспирант, инженер, (ORCID: 0000-0002-6056-0427), А.В.Строгонов\*, д.т.н., проф., зав. кафедрой, (ORCID: 0000-0001-7257-4757), Т.Г.Меньшикова\*, к.ф.-м.н., доцент, (ORCID: 0000-0002-7685-0824), А.А.Карионова\*, магистрант, лаборант, (ORCID: 0000-0001-6911-2869) / polkovnikov.vova.net@yandex.ru  
V.E. Polkovnikov\*, Post-graduate, Engineer, A.V. Strogonov\*, Doct. of Sci. (Physics and Mathematics), T.G. Menshikova\*, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Docent, A.A. Karionova\*, Laboratory assistant

DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.6.350.360

Получено: 27.09.2021 г.

В данной работе описана спрей-пиролиз-технология осаждения из водных растворов солей металлов (Zn, Sn), поликристаллической пленки  $Zn_2SnO_4$ , с размером зерна 9 нм вычисленным по формуле Шеррера. Нанесение пленки происходит путем распыления смеси растворов солей металлов в виде аэрозоля на нагретую до 420 °С стеклянную подложку. Продемонстрирован оптимальный режим нанесения и произведен контроль состава полученной структуры с помощью рентгенофазового анализа. Морфология поверхности пленки изучалась методом атомно-силовой микроскопии. Измерения электрических параметров пленки производились методом Ван-дер-Пау и с помощью эффекта Холла. Измерены удельное сопротивление пленки, тип проводимости, концентрация и подвижность носителей зарядов. Полученная металлооксидная пленка  $Zn_2SnO_4$  имеет толщину 0,45 мкм, концентрацию носителей заряда  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , подвижность носителей заряда 4,86  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , удельное сопротивление 0,49 Ом·см. Ширина запрещенной зоны определялась по спектрам поглощения света и составила 3,5 эВ. С помощью полученной информации о составе и морфологии аналитическим путем на основе литературных и расчетных данных сделан вывод о возможности использования данного полупроводникового материала для сверхчувствительного датчика экспресс-контроля  $NO_2$  для прибора диагностики бронхиальной астмы.

This paper describes the spray pyrolysis technology of deposition, from aqueous solutions of metal salts (Zn, Sn), polycrystalline film  $Zn_2SnO_4$ , with a grain size of 9 nm calculated by the Scherrer formula. The film is applied by spraying a mixture of metal salt solutions in the form of an aerosol onto a glass substrate heated to 420 °C. The optimal deposition mode was demonstrated and the composition of the resulting structure was monitored using X-ray diffraction analysis. The morphology of the film surface was studied by atomic force microscopy. The electrical parameters of the film were measured by the Van der Pauw method and the Hall effect. The resistivity of the film, the type of conductivity, concentration and mobility of charge carriers were measured. The obtained metal oxide film  $Zn_2SnO_4$  has a thickness of 0.45  $\mu\text{m}$ ,

\* Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж / Voronezh State Technical University, Russia, Voronezh.



a charge carrier concentration of  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a charge carrier mobility of  $4.86 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  and a resistivity of  $0.49 \text{ Ohm cm}$ . The band gap was determined from the light absorption spectra and amounted to  $3.5 \text{ eV}$ . With the help of the obtained information on the composition and morphology in an analytical way, based on the literature and calculated data, it was concluded that this semiconductor material can be used for a supersensitive  $\text{NO}_2$  express control sensor for a bronchial asthma diagnostic device.

## ВВЕДЕНИЕ

Ортоостаннат цинка  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (zinc tin oxide - ZTO) это широкозонный полупроводник ( $E_g > 3 \text{ эВ}$ ) n-типа проводимости. Данный металлооксид в зависимости от способа и режима синтеза имеет разные электрофизические и морфологические характеристики.

Метод распылительного пиролиза представляет собой недорогой, не требующий вакуума способ синтеза материалов в форме порошков и пленок. В случае пленок они обычно наносятся на широкий спектр подложек, которые могут быть легко адаптированы для осаждения на большой площади и процессов промышленного производства. Этот метод представляет собой химический синтез материалов при атмосферном давлении, при котором раствор химических соединений в подходящем растворителе распыляется через сопло распылительной системы (аэрографа) на горячую подложку для осаждения пленок, где достигается реакция пиролиза. Оксиды металлов являются предпочтительным соединением, которое можно получить этим способом. Следует подчеркнуть, что

$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  состоит из нетоксичных и широко распространенных в земной коре элементов, которые имеют низкую стоимость извлечения [1].

По данным Глобальной стратегии по управлению и профилактике бронхиальной астмы (Global Strategy for Asthma Management and Prevention, GINA), в настоящее время в мире астмой страдает 300 млн человек. По распространенности астма превышает такие заболевания, как ишемическая болезнь сердца (в 300 раз), рак легких (в 33 раза), инсульт (15 раз). Большую тревогу вызывает тот факт, что бронхиальной астмой болеют более 10% детей. В данный момент широкое распространение находят новые методики медицинской диагностики, в том числе и с применением различных газоанализаторных устройств. Окись азота вырабатывается в организме в большей степени при воспалительных процессах, например при астме. Таким образом, данное обстоятельство можно использовать для обнаружения подобных процессов и влиять на них. У здорового и больного человека содержание оксида азота разное: у здорового человека 5 ppb, у больного  $>20 \text{ ppb}$ . Измерение доли

## INTRODUCTION

Zinc orthostannate  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (zinc tin oxide - ZTO) is a wide band semiconductor ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ) of n-type conductivity. This metal oxide has different electrophysical and morphological characteristics depending on the synthesis method and regime.

The spray pyrolysis method is an inexpensive, vacuum-free process for the synthesis of materials in the form of powders and films. In the case of films, they are usually deposited on a wide range of substrates that can be readily adapted for large area deposition and industrial production

processes. This method is a chemical synthesis of materials at atmospheric pressure, in which a solution of chemical compounds in a suitable solvent is sprayed, through the nozzle of a spraying system (airbrush) onto a hot substrate to deposit films, where a pyrolysis reaction is achieved, and metal oxides being the preferred compound to be obtained by this method. It should be emphasized that  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  consists of non-toxic and widely distributed elements in the Earth crust that have a low cost of extraction [1].

According to the Global Strategy for Asthma Management and

Prevention (GINA), there are currently 300 million people worldwide who have asthma. The prevalence of asthma is higher than such diseases as coronary heart disease (300 times), lung cancer (33 times) and stroke (15 times). The fact that more than 10% of children have bronchial asthma is of great concern. New methods of medical diagnosis, including the use of various gas analysers, are becoming widespread. Nitric oxide is produced in the body to a greater extent in inflammatory processes such as asthma. Thus, this circumstance can be used to detect and influence such processes.



оксида азота не является единственным и неоспоримым диагностическим методом, и его следует применять в сочетании с другими известными методиками [2, 3]. Поэтому анализ состава выдыхаемого пациентом воздуха может быть использован как неинвазивный метод диагностики бронхиальной астмы с возможностью выявления болезни на ранних стадиях. Это также удобно при изучении реакции организма на фармакологическое лечение. В воздухе NO легко окисляется до диоксида азота  $\text{NO}_2$ , смесь NO с большей частью  $\text{NO}_2$  обозначается как  $\text{NO}_x$ . Однако главной проблемой измерения  $\text{NO}_x$  в выдыхаемом воздухе является малая концентрация контролируемого газа – на уровне нескольких ppb. Для измерения таких сверхмалых концентраций  $\text{NO}_x$  в воздухе требуются специальные приемы изготовления сенсорных металлооксидных элементов, работающих при низких температурах. Газовая чувствительность металлооксидов будет тем выше, чем больше отношение поверхности к объему микрокристалла (аспектное отношение). С уменьшением размеров зерен поликристалла аспектное отношение увеличивается и улучшаются сенсорные свойства металлооксида. Уменьшить размер микрокристаллов можно выбором режимов термообработки синтезированных аморфных металлооксидов. Хорошие результаты дает смешивание различных оксидов, увеличивающее зернистость и дефектность сенсора. Для мониторинга содержания оксидов азота в воздушной среде довольно

успешно применяются наноструктурированные полупроводниковые металлооксиды в качестве сенсорных слоев датчиков газов [4]. Их газовая чувствительность обусловлена изменением электросопротивления поверхности полупроводника при взаимодействии молекул контролируемого газа с поверхностными состояниями [5]. С помощью наноструктурированных металлооксидных датчиков успешно измеряется содержание  $\text{NO}_x$  в воздухе на уровне единиц и даже долей ppb, что позволяет контролировать ПДК  $\text{NO}_x$  в воздухе при низких и даже комнатных температурах [4]. По химическим свойствам NO – это газ-восстановитель,  $\text{NO}_2$  – сильный окислитель. Влияние этих газов на электрические свойства металлооксидных полупроводников заметно различается. Например, полупроводники n-типа при взаимодействии с NO будут увеличивать свою электропроводность, а при взаимодействии с  $\text{NO}_2$  будет возрастать электросопротивление сенсора газов. Поэтому определенный сенсор газов (n-  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) может иметь разную чувствительность к газам NO и  $\text{NO}_2$ . Так как  $\text{NO}_2$  достаточно сильный окислитель, то обычно газовая чувствительность металлооксидных полупроводников к  $\text{NO}_2$  выше, чем к NO.

Из-за высокой селективности и превосходной чувствительности  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  как к окисляющим, так и к восстановительным газам [6–9] станнат цинка шпинели часто изучается в качестве сенсора для газов NO и  $\text{NO}_2$  [10]. В зарубежной литературе есть исследования, посвященные синтезу

Healthy and sick people have different nitric oxide levels: a healthy person has 5 ppb and a sick person has more than 20 ppb. Nitric oxide fraction measurement is not the only and uncontroversial diagnostic method, it should be used combining with other known techniques [2, 3]. Therefore, the analysis of a patient's exhaled air composition can be used as a non-invasive method of diagnosing bronchial asthma, with the possibility of detecting the disease at an early stage. This is also useful when studying the response of a body to pharmacological treatment. In air, NO is easily oxidised

to nitrogen dioxide  $\text{NO}_2$ , a mixture of NO where  $\text{NO}_2$  makes the greater part is referred to as  $\text{NO}_x$ . However, the main problem in measuring  $\text{NO}_x$  in exhaled air is a low concentration of the monitored gas – at a few ppb level. Measuring such ultra-low NOx concentrations in air requires special techniques for manufacturing low-temperature metallic oxide sensor elements. Gas sensitivity of metal oxides will be the higher the ratio of the surface to the volume ratio of the microcrystal (aspect ratio) is. As the grain size of the polycrystal decreases, the aspect ratio increases, and the sensory

properties of the metal oxide improve. It is possible to reduce the size of microcrystals by selecting the heat treatment modes of the synthesized amorphous metal oxides. Mixing different oxides gives good results: increases the grain sizes and defectiveness of the sensor. Nanostructured metal oxide semiconductors have been used quite successfully as gas sensor layers for monitoring nitrogen oxides in air [4]. Their gas sensitivity is due to a change in electrical resistivity of the semiconductor surface as the molecules of the gas under control interact with the surface states [5]. Nanostructured



методом спрей-пиролиза  $Zn_2SnO_4$ , имеющего поликристаллическую структуру кубической обратной шпинели. Данные синтезированные структуры  $Zn_2SnO_4$  обладают наилучшей селективностью к  $NO_2$  и это все при рабочих температурах (около 200 °C) что делает станнат цинка лучшим металлооксидным газочувствительным материалом для датчиков  $NO_2$  [11].

Целью данной работы является определение оптимальных параметров изготовления методом спрей-пиролиза ортостанната цинка  $Zn_2SnO_4$ , имеющего поликристаллическую структуру кубической обратной шпинели, а также в исследовании параметров изготовленной пленки  $Zn_2SnO_4$  для оценки возможности использования ее в качестве полупроводникового материала для сверхчувствительного датчика экспресс контроля  $NO_2$  для прибора диагностики бронхиальной астмы.

#### ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Механизм реакции синтеза многокомпонентных тонких пленок оксидов металлов, состоящих из тройных соединений, с использованием метода спрей-пиролиза является сложной задачей, поскольку вероятность роста отдельных оксидов, образования композитных материалов или образования двух фаз больше [12]. Чтобы оба компонента наносились одновременно на подложку, необходимы оптимальные параметры осаждения. Реакция, участвующая в синтезе оксидной системы  $Zn_2SnO_4$ , заключается

в следующем: когда распыленный раствор прекурсоров проходит через градиент температуры, раствор разлагается на прекурсоры и испарения растворителя. Образование зародышевых центров и последующий рост пленки начинаются, когда части раствора достигают горячей подложки, и запускается реакция кристаллизации исходных веществ, которая приводит к осаждению пленки  $Zn_2SnO_4$  после полного разложения раствора прекурсоров.

Методикой спрей-пиролиза можно осаждать разные структуры на разные материалы подложек. В текущем исследовании была выбрана стеклянная подложка в виде предметного стекла для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75) размером 26 × 76 × 1 мм. Нагрев подложки до нужной температуры осуществлялся при помощи ИК керамического нагревательного элемента размером 245 × 60 мм. Подложка выкладывалась вдоль нагревателя по центру для того, чтобы добиться максимального поддержания температурного режима и равномерного нанесения. Для контроля температуры применялся пирометр HoldPeak hp-1500. В эксперименте для синтеза структуры  $Zn_2SnO_4$  были опробованы разные температурные режимы в диапазоне от 300 до 500 °C, в результате чего была выбрана оптимальная температура 420 °C. Для нанесения раствора на горячую подложку методом спрей-пиролиза применялась распылительная система, в которой аэрозоль создавался при помощи аэрографа OPHIR AC004A, имеющего

metal oxide sensors successfully measure  $NO_x$  in air at units or even fractions of ppm, making it possible to monitor the MPS of  $NO_x$  in air at low and even room temperatures [4]. Chemically, NO is a reducing gas, and  $NO_2$  is a strong oxidising agent. The effect of these gases on electrical properties of metal oxide semiconductors varies essentially. For example, n-type semiconductors will increase their electrical conductivity when interacting with NO, and the electrical resistance of the gas sensor will increase when interacting with  $NO_2$ . A particular gas sensor (n- $Zn_2SnO_4$ ) may, therefore, have a

different sensitivity to NO and  $NO_2$  gases. Since  $NO_2$  is a very strong oxidising agent, the gas sensitivity of metal oxide semiconductors to  $NO_2$  is generally higher than to NO.

Because of the high selectivity and excellent sensitivity of  $Zn_2SnO_4$  to both oxidising and reducing gases [6–9], zinc spinel stannate is often studied as a sensor for NO and  $NO_2$  gases [10]. There are studies in the foreign literature on the synthesis by spray pyrolysis of  $Zn_2SnO_4$ , which has a polycrystalline cubic inverse spinel structure. These synthesised  $Zn_2SnO_4$  structures have the best selectivity

for  $NO_2$  and all that at operating temperatures (around 200 °C), making zinc stannate the best metal oxide gas-sensitive material for  $NO_2$  sensors [11].

The aim of this work is to determine the optimum parameters for fabrication of zinc orthostannate  $Zn_2SnO_4$  prepared by spray pyrolysis, which has a polycrystalline cubic inverse spinel structure. The other goal is to study parameters of the fabricated  $Zn_2SnO_4$  film to evaluate its use as a semiconductor material for an ultra-sensitive  $NO_2$  express control sensor to be used in a bronchial asthma diagnostic device.

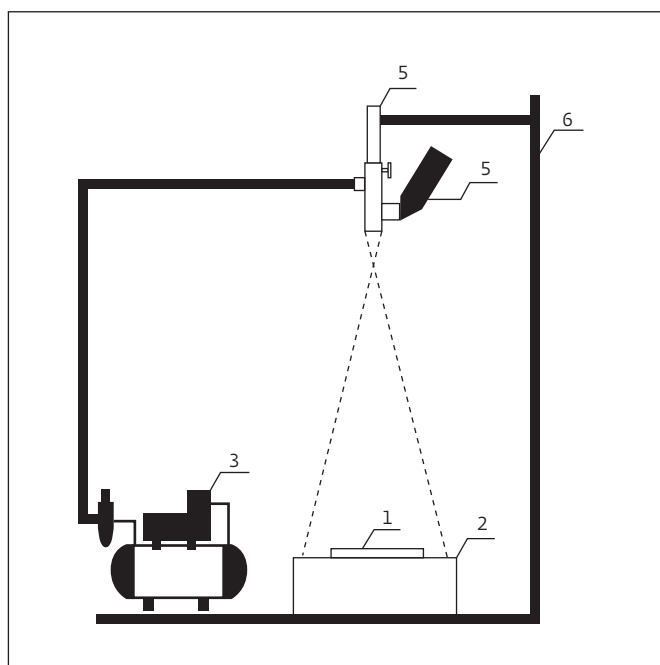


Рис.1. Принципиальная схема установки спрей-пиролиза: 1 – разогретая подложка, 2 – керамический нагреватель, 3 – компрессор, 4 – емкость для раствора, 5 – аэрограф, 6 – штатив

Fig.1. Schematic diagram of a spray pyrolysis unit: 1 – heated substrate, 2 – ceramic heater, 3 – compressor, 4 – solution tank, 5 – airbrush, 6 – tripod

сопло диаметром 0,3 мм. Давление воздуха для аэрографа нагнеталось безмасляным поршневым компрессором AS186. Принципиальная

схема установки спрей-пиролиза показана на рис.1.

Синтез многокомпонентной пленки металлооксида  $Zn_2SnO_4$  осуществлялся из двух солей металлов ацетата цинка  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  и хлорида олова  $[SnCl_2 \cdot 2H_2O]$ . Данные прекурсоры использовались в качестве источника химических элементов (Zn, Sn) в соединении станната цинка. В соответствии с химической формулой станната цинка, молярное соотношение выбранных прекурсоров в растворе составляло 2:1. Затем соответствующее количество химических реактивов растворялось в деионизованной воде отдельно друг от друга с перемешиванием в течение 30 мин. К раствору хлорида олова добавлялась концентрированная соляная кислота HCl для предотвращения гидролиза. Далее, для приготовления финального напыляемого состава предыдущие растворы смешивались в один, в котором выпадал осадок, добавлялась соляная кислота и осуществлялось перемешивание в течение 2 ч. Перемешивание каждого раствора при комнатной температуре осуществлялось с помощью магнитной мешалки ИКА RH basic 2. Упрощенная схема изготовления пленки  $Zn_2SnO_4$  методом спрей-пиролиза показана на рис.2.

Режим нанесения многослойной пленки состоял из циклов по 1,5 мин непрерывной подачи аэрозоля на поверхность разогретой подложки, паузы в 40 с до полного восстановления температуры поверхности подложки.

## EXPERIMENTAL METHODS AND EQUIPMENT

The reaction mechanism of the synthesis of multicomponent ternary metal oxide thin films using spray pyrolysis is a complex problem, as the growth of individual oxides, formation of composite materials or formation of two phases are more likely [12]. For both components to be deposited simultaneously on the substrate, optimum deposition parameters are required. The reaction involved in the synthesis of the  $Zn_2SnO_4$  oxide system is as follows: when the atomised precursor solution passes through a

temperature gradient, the solution decomposes into precursors, and the solvent evaporates. Nucleation centre formation and subsequent film growth begins when parts of the solution reach the hot substrate and a crystallisation reaction of the precursors is initiated, leading to deposition of the  $Zn_2SnO_4$  film after the precursor solution has been completely decomposed.

The spray pyrolysis technique can deposit different structures on different substrate materials. In the current study, a glass substrate in the form of a slide for micro-preparations

(GOST 9284-75) of  $26 \times 76 \times 1$  mm size was selected. The substrate was heated to the desired temperature using a  $245 \times 60$  mm IR ceramic heating element. The substrate was laid out along the centre of the heater in order to achieve maximum temperature maintenance and uniform application. A HoldPeak hp-1500 pyrometer was used for temperature control. In the experiment for the synthesis of  $Zn_2SnO_4$  structure different temperature modes in the range of 300 to 500 °C were tried, resulting in an optimum temperature of 420 °C being selected. To apply

Расстояние до подложки составляло 85 см. В итоге на поверхности подложки за один цикл формировался 1 слой, всего было сформировано 7 слоев пленки  $Zn_2SnO_4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы для определения состава осажденного вещества подвергались рентгенофазовому анализу. Рентгеноструктурные исследования  $Zn_2SnO_4$  проводили с использованием рентгеновского спектрометра Bruker DIFFRAC EVA3.0. Рентгеновские спектры снимались в диапазонах от  $2\theta$  (25) до  $2\theta$  (50) с шириной шага  $2\theta$  (0,02), с использованием рентгеновского излучения с длиной волны 1,54056 Å. Рентгеновские спектры были проанализированы путем сопоставления с базой данных ICDD PDF2012 и, в соответствии с базой данных, проиллюстрированы положения пиков. Данные рентгенофазового анализа пленки  $Zn_2SnO_4$  показаны на рис.3.

Спектр рентгеновской дифракции тонкой пленки  $Zn_2SnO_4$ , осажденной при температуре подложки (420 °C), показывает что, рентгенограмма хорошо совпадает с базой данных ICDD PDF2012 и соответствует поликристаллической структуре кубической обратной шпинели  $Zn_2SnO_4$ . О поликристаллической природе пленок свидетельствуют заметный основной широкий рефлекс от плоскости (3,1,1) и положение пика  $2\theta$  (34,52). Другие, слабо выраженные, дифракционные пики можно отнести к  $SnO_2$ ,  $ZnO$

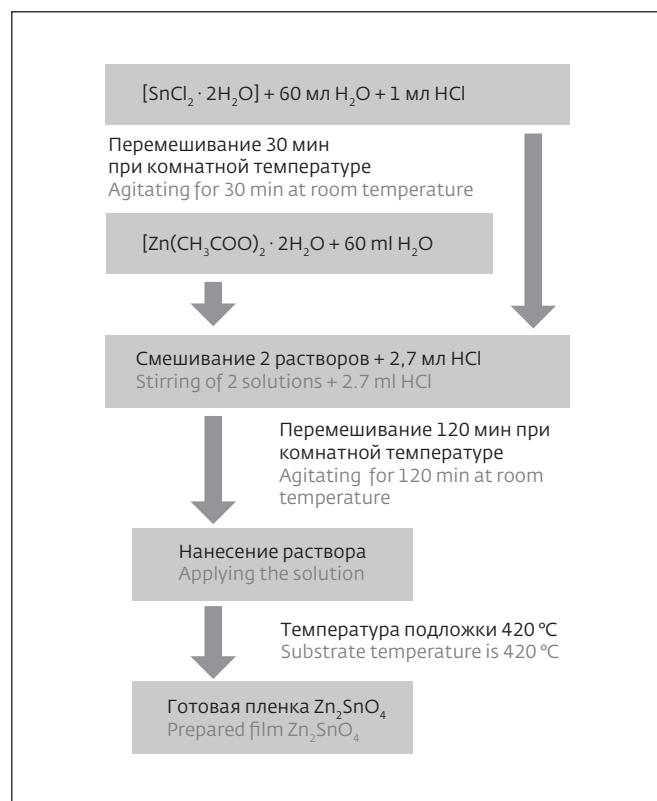


Рис.2. Схема изготовления пленки  $Zn_2SnO_4$  методом спрей-пиролиза

Fig.2. Scheme for deposition  $Zn_2SnO_4$  films by spray pyrolysis

и  $Zn_2SnO_4$ , что указывает на присутствие аморфного и смешанного состава пленки, характерного для недостаточно неотожженных образцов

the solution onto a hot substrate by spray pyrolysis, a spray system was used in which the aerosol was created using an OPHIR AC004A airbrush with a nozzle dia. 0.3 mm. Air pressure to the airbrush was supplied by an AS186 oil-free piston compressor. A schematic diagram of the spray pyrolysis unit is shown in Fig.1.

The synthesis of multi-component metal oxide film  $Zn_2SnO_4$  was carried out from two metal salts zinc acetate  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  and tin chloride  $[SnCl_2 \cdot 2H_2O]$ . These precursors were used as a source of chemical elements (Zn, Sn)

in zinc stannate compound. According to the chemical formula of zinc stannate, the molar ratio of the selected precursors in the solution was 2:1. Then the corresponding amounts of chemical reagents were dissolved in deionized water separately from each other with stirring for 30 minutes. Concentrated hydrochloric acid HCl was added to the tin chloride solution to prevent hydrolysis. Then, to prepare the final sprayable composition, the previous solutions were mixed into one in which a residue precipitated, hydrochloric acid was added and stirred for 2

hours. Stirring of each solution at room temperature was carried out using an IKA RH basic 2 magnetic stirrer. A simplified flow diagram for the fabrication of  $Zn_2SnO_4$  film by spray pyrolysis is shown in Fig.2.

The multilayer film application mode consisted of 1.5 min cycles of continuous aerosol application to the surface of the heated substrate with a pause of 40 seconds to ensure complete recovery of temperature of the substrate surface. The distance to the substrate was 85 cm. As a result, one layer was formed on the surface of the substrate in

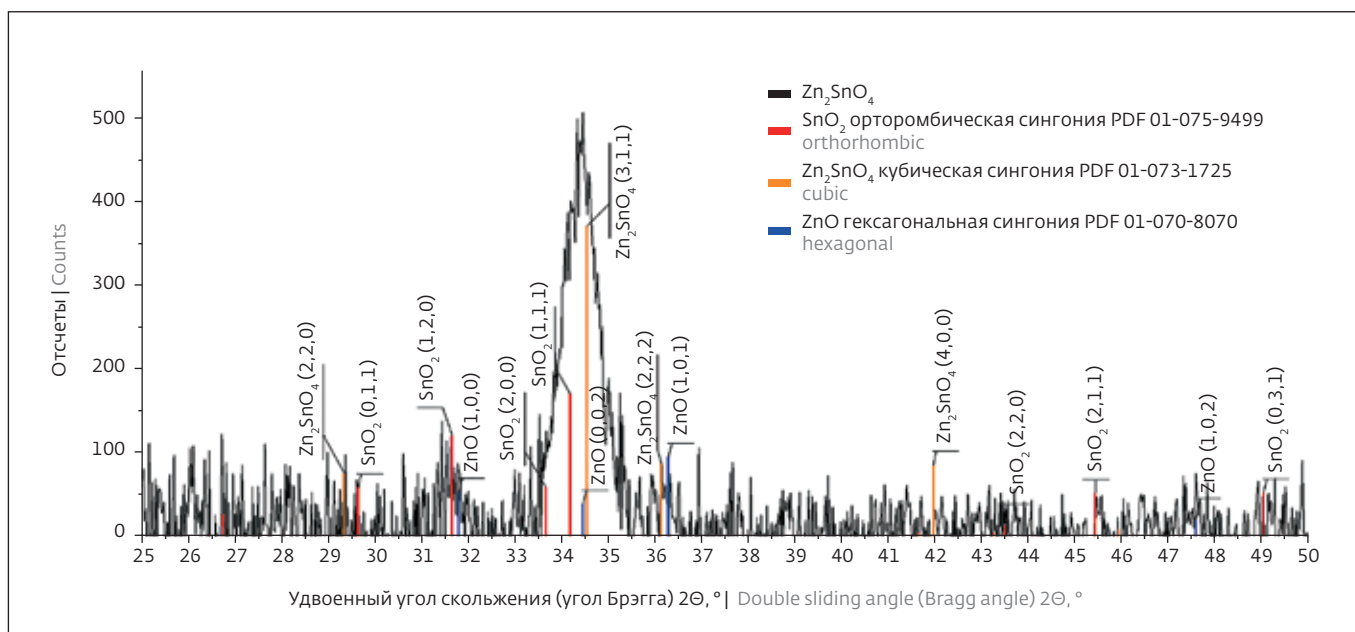


Рис.3. Спектры рентгенофазового анализа пленки  $Zn_2SnO_4$

Fig.3. X-ray diffraction analysis of  $Zn_2SnO_4$  film

станната цинка. Размер зерна полученного образца оценивался с использованием формулы Шеррера, по пику рентгенофазового анализа от плоскости (3,1,1) и с положением пика  $2\theta$  (34,52). Размер зерна составил 9,15 нм.

Сканирование поверхности на атомно-силовом микроскопе FemtoScan-001 позволило получить представление о микрорельефе исследуемой тонкой пленки. Микрорельеф тонкой

пленки  $Zn_2SnO_4$  однородный, с умеренно упакованными зернами, как показано на рис.4.

Как видно из рис.5, в результате спрей-пиролиза структура пленки состоит из крупных сферических зерен, в результате чего фактическая площадь поверхности больше, чем площадь исследуемой поверхности пленки. Это способствует увеличению газовой чувствительности датчиков на основе такого полупроводникового

one cycle and a total of seven layers of  $Zn_2SnO_4$  film were formed.

## RESULTS AND DISCUSSION

The synthesized samples were subjected to X-ray phase analysis to determine a composition of the precipitated material. X-ray studies of  $Zn_2SnO_4$  were carried out using a Bruker DIFFRAC EVA3.0 X-ray spectrometer. X-ray spectra were taken in bands from  $2\theta$  (25) to  $2\theta$  (50) with a step width of  $2\theta$  (0.02), using an X-ray wavelength of 1.54056 Å. The X-ray spectra were analysed by comparison with the ICDD PDF2012 database and, according to the database, the

peak positions were illustrated. The XRD data of the  $Zn_2SnO_4$  film are shown in Fig.3.

The X-ray diffraction spectrum of the  $Zn_2SnO_4$  thin film deposited at substrate temperature (420 °C) shows that the X-ray diffraction spectrum is in good agreement with the ICDD PDF2012 database and corresponds to the polycrystalline structure of the cubic inverse spinel  $Zn_2SnO_4$ . The polycrystalline nature of the films is evidenced by the prominent major broad reflex from the (3,1,1) plane and the position of the  $2\theta$  peak (34,52). Other weakly pronounced diffraction peaks can

be attributed to  $SnO_2$ ,  $ZnO$  and  $Zn_2SnO_4$ , indicating the presence of amorphous and mixed film composition characteristic of insufficiently annealed zinc stannate samples. The grain size of the resulting sample was estimated using the Scherrer formula, with the XRD peak from the plane (3,1,1) and with the position of the  $2\theta$  peak (34,52). The grain size was 9.15 nm.

The surface scanning by a FemtoScan-001 atomic force microscope provided an insight into the microrelief of the thin film under study. The microrelief of the  $Zn_2SnO_4$  thin film is

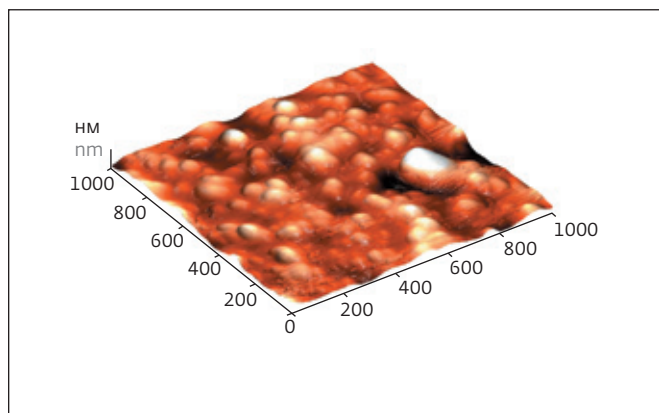


Рис.4. Микрорельеф пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>  
 Fig.4. A micro-relief of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film

материала. Средняя шероховатость поверхности пленки Sa = 8,07309 нм, среднеквадратичная шероховатость поверхности, Sq = 11,3253 нм.

Электрофизические параметры: удельное сопротивление пленки и подвижность носителей заряда Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> измерялись методом

Ван-дер-Пау и с помощью эффекта Холла в магнитном поле 0,63 Тл. Полученные данные исследования занесены в табл.1. Тип проводимости полупроводниковой пленки оценивался с применением термозонда и эффекта Холла и был определен как n-тип. Чтобы рассчитать удельное сопротивление исследуемых пленок, необходимо было измерить их толщину. Определение толщины металлооксидных пленок выполнялось на интерференционном микроскопе МИИ-4. Граница перехода между стеклом и пленкой создавалась с помощью термостойкого скотча Картон Таре и затем, по интерференционным полосам, оценивалась толщина пленки. Толщина пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> составила 0,45 мкм.

Из табл.1 видно, что пленка Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> обладает высокой электропроводностью и концентрацией свободных носителей (n = 1,5 · 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>), что обусловлено особенностями токопереноса в пленке Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [13].

Спектральное исследование оптических свойств металлооксидов имеет ряд преимуществ, а также является бесконтактным

Таблица 1. Результаты измерений электрофизических свойств пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>  
 Table 1. Measurement results of the electrophysical properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> films

Хим. формула Chemical formula	ρ, Ом·см Ohm·cm	ΔEg, эВ eV	μ, см <sup>2</sup> /В·с cm <sup>2</sup> /V·s	n, см <sup>-3</sup> cm <sup>-3</sup>
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	0,49	3,5	4,86	1,5·10 <sup>18</sup>

uniform, with moderately packed grains as shown in Fig.4.

As can be seen in Fig.5, the spray pyrolysis results in a film structure made up of large spherical grains, with the result that the actual surface area is larger than that of the investigated film surface. This contributes to increasing the gas sensitivity of sensors based on this semiconductor material. The average surface roughness of the film is Sa = 8.07309 nm and the average surface roughness equals Sq = 11.3253 nm.

Electrophysical parameters such as film resistivity and

charge carrier mobility of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> were measured by Van der Pauw method and Hall effect in 0.63 T magnetic field. The obtained data are recorded in Table 1. The conductivity type of the semiconductor film was evaluated using the thermal probe and the Hall effect, and was determined to be n-type. In order to calculate resistivity of the films under study, it was necessary to measure their thickness. Determination of the thickness of metal-oxide films was carried out using a MII-4 interference microscope. The transition boundary between glass and film was created with heat-resistant Kapton

Tape, and then the film thickness was estimated by interference fringes. The Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film thickness was 0.45 μm.

Table 1 shows that Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film has high electrical conductivity and concentration of free carriers (n = 1.5 · 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) which is due to peculiarities of the current transfer in Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film [13].

Spectral examination of the metal oxides optical properties has several advantages, it is contactless and non-destructive. Transmission spectra are the main type of optical investigation. This type of measurement is highly accurate



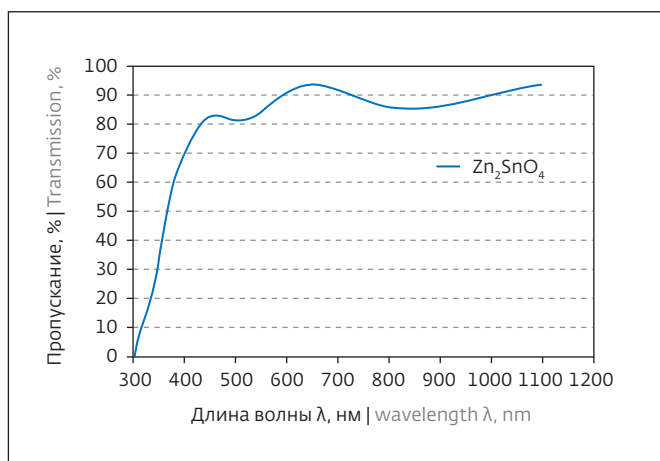


Рис.5. Спектр пропускания (прозрачность) пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>  
Fig.5. Transmission spectrum (transparency) of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film

и неразрушающим. Снятие спектров пропускания является основным видом оптического исследования. Такой вид измерений имеет высокую точность и простоту проведения, и результаты могут быть быстро обработаны. Исследования коэффициента пропускания были сняты на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М.

Спектрофотометр СПЕКС ССП-715-М используется для снятия оптического спектра пропускания жидких и твердых образцов в различных диапазонах спектров. Оптическая схема представляет собой двухлучевую лампу. Спектр создается лампой в диапазоне 190–1100 нм. Данный прибор применяется для снятия спектра

пропускания образцов и последующей обработки результатов. Снятие спектра пропускания лежит в диапазоне 0,1–100 %. Спектр пропускания пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> приведен на рис.5.

Спектр пропускания для пленки Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> имеет в видимой и инфракрасной части спектра прозрачность более 80%. Порог прозрачности приходится на ультрафиолетовый диапазон. Это делает их пригодными для использования в прозрачной электронике и солнечной энергетике.

Из порогов поглощения можно определить коэффициент поглощения и ширину запрещенной зоны пленки в координатах  $(\alpha\hbar\nu)^2 = f(\hbar\nu)$ . Данные расчета ширины запрещенной зоны показаны на рис.6.

Ширина запрещенной зоны была определена по спрямлению графика  $(\alpha\hbar\nu)^2 = f(\hbar\nu)$  и составила 3,5 эВ для Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была синтезирована пленка ортостанната цинка Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, имеющая структуру кубической обратной шпинели. Для этой пленки определены оптимальные параметры синтеза спрей-пиролизом, позволяющие добиться воспроизводимости результата. Сразу же после нанесения пленка имела удовлетворительные электрофизические параметры, что делает ее пригодной для практического использования непосредственно после изготовления, сокращает количество технологических операций и удешевляет дальнейшее

and easy to perform, and the results can be quickly processed. Transmission coefficient studies were taken by a SPEX SSP-715-M spectrophotometer.

The SPEX SSP-715-M spectrophotometer is used to take optical transmission spectra of liquid and solid samples in various spectral ranges. The optical scheme makes use of a two-beam lamp. The spectrum produced by the lamp is in the range of 190–1100 nm. Transmission spectrum readout ranges from 0.1 to 100%. It is used to measure the transmittance spectrum of samples and process the results. Transmission

spectrum of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film is shown on Fig.5.

The transmission spectrum for Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> film has a transparency of over 80% in the visible and infrared part of the spectrum. The transparency threshold is in the ultraviolet range. This makes them suitable for use in transparent electronics and solar energy.

Based on the absorption thresholds it is possible to determine the absorption coefficient and the band gap width of the film in the coordinates  $(\alpha\hbar\nu)^2 = f(\hbar\nu)$ . The data for calculating the band gap width is shown in Fig.6.

The band gap width was determined from the plot straightening  $(\alpha\hbar\nu)^2 = f(\hbar\nu)$  and was 3.5 eV for Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

## CONCLUSIONS

In this work zinc orthostannate film Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, which has the structure of a cubic inverse spinel, was synthesized. For this film the optimum parameters of spray pyrolysis synthesis were determined, allowing reproducibility of the result. Immediately after deposition the film had satisfactory electrophysical parameters, which makes it suitable for practical use immediately after

производство изделий на ее основе. Данный синтезированный полупроводниковый материал имеет толщину 0,45 мкм, концентрацию носителей заряда  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , подвижность носителей заряда  $4,86 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , удельное сопротивление  $0,49 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , ширину запрещенной зоны 3,5 эВ, что соответствует литературным данным. Для определения состава синтезированных структур проводился рентгенофазовый анализ, который показал, что полученная рентгенограмма хорошо совпадает с базой данных ICDD PDF2012 и соответствует поликристаллической структуре кубической обратной шпинели  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . О поликристаллической природе пленок свидетельствуют заметный основной широкий рефлекс от плоскости (3,1,1) положение пика  $2\theta$  (34,52). Схожие данные рентгенофазового анализа с такой же структурой, размером зерна 9,15 нм и электрофизическими параметрами имеют пленки  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , которые, как сообщалось, во множестве исследований, способны обнаруживать малые концентрации  $\text{NO}_2$  при низкой рабочей температуре, являясь незаменимым материалом для полупроводниковых газовых сенсоров  $\text{NO}_2$ . Все это позволяет с помощью полученной информации о составе и морфологии аналитическим путем на основе литературных и расчетных данных сделать вывод о возможности использования данного перспективного полупроводникового материала для сверхчувствительного датчика экспресс-контроля  $\text{NO}_2$  для прибора диагностики бронхиальной астмы.

production, reduces the number of technological operations and makes further production of articles based on it cheaper. The given synthesized semiconductor material has a thickness of 0.45  $\mu\text{m}$ , charge carrier concentration of  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , carrier mobility of  $4.86 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  and resistivity of 0.49  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ , band-gap of 3.5 eV that corresponds to the literature data. In order to determine composition of the synthesised structures an X-ray phase analysis was carried out, which showed that the obtained X-ray patterns agreed well with the ICDD PDF2012 database and

corresponded to the polycrystalline structure of the cubic inverse spinel  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . The polycrystalline nature of the films is evidenced by the prominent major broad reflex from the (3,1,1) plane position of the  $2\theta$  peak (34,52). According to the X-ray diffraction analysis,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  films have the similar parameters – the same structure, grain size of 9.15 nm and electrophysical parameters that have been reported in numerous studies. These are capable of detecting small concentrations of  $\text{NO}_2$  at low operating temperatures, being an indispensable material

for semiconductor  $\text{NO}_2$  gas sensors. Based on the obtained information about the composition and morphology, it is possible to analyse the literature and computational data and conclude on a possibility to use this promising semiconductor material for a supersensitive express-control  $\text{NO}_2$  sensor for bronchial asthma diagnostic device.

#### Declaration of Competing Interest.

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

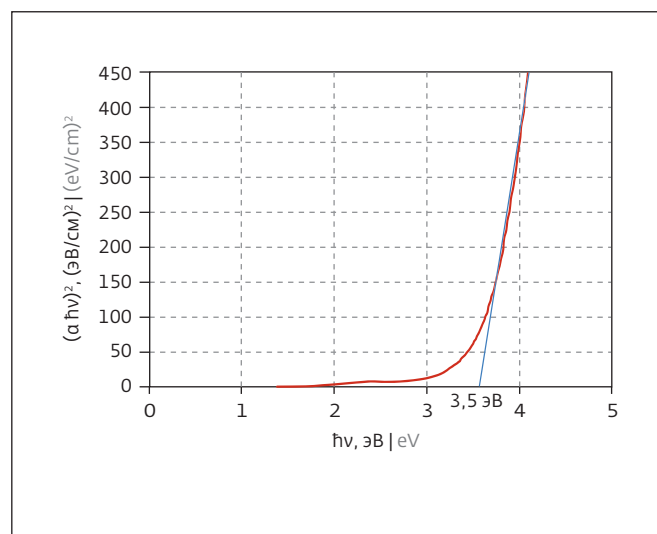


Рис.6. Зависимости  $(\alpha hv)^2$  от энергии света для  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$

Fig.6. Dependencies of  $(\alpha hv)^2$  on light energy for  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Minami T. Transparent conductive oxides for transparent electrode applications // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. № 4. P. 159–194.
2. Environmental protection agency (epa). URL: <https://www.epa.gov/environmental-topics/air-topics> (24.03.2021)
3. Dweik R.A., Boggs P.B., Erzurum S.C. et al. An official ATS clinical practice guideline: interpretation of exhaled nitric oxide levels (FENO) for clinical applications // *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 2011. V. 184. № 5. P. 602–615.



4. Afzal A., Cioffi N., Sabbatini L., Torsi L. NO<sub>x</sub> sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives // Sensors and Actuators B Chemical. 2012. №. 171. P. 25-42.
5. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonija A., Binions R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // Sensors (Basel). 2010. V. 10. №. 6. P. 5469-5502.
6. Wadkar P., Bauskar D., Patil P., High performance H<sub>2</sub> sensor based on ZnSnO<sub>3</sub> cubic crystallites synthesized by a hydrothermal method // Talanta. 2013. №. 105. P. 327-332.
7. Song P., Wang Q., Yang Z., Ammonia gas sensor based on PPy/ZnSnO<sub>3</sub> nanocomposites // Mater. Lett. 2011. №. 65. P. 430-432.
8. Park S., An S., Ko H., Jin C., Lee C., Enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-core/ZnO-shell nanorod sensors, Ceram. Int. 2013. №. 39. P. 3539-3545.
9. Yamada Y., Seno Y., Masuoka Y., Yamashita K., Nitrogen oxides sensing characteristics of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film // Sens. Actuators B. 1998. №. 49. P. 248-252.
10. Moon W.J., Hu J.H., Choi G.M., Selective CO gas detection of SnO<sub>2</sub>-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> composite gas sensor // Sens. Actuators B. 2001. №. 80. P. 21-27.
11. Ganbavle V.V., Patil M.A., Deshmukh H.P., Rajpure K.Y., Development of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO<sub>2</sub> gas sensors at moderate operating temperature // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014. №. 107. P. 233-241
12. Gao P.X., Shimpi P., Gao H., Liu C., Guo Y., Cai W., Liao K.T., Wrobel G., Zhang Z., Ren Z., Lin H.J., Hierarchical assembly of multifunctional oxide-based composite nanostructures for energy and environmental applications // Int. J. Mol. Sci. 2012. №. 13. P. 7393-7423.
13. Hosono H. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. , №. 1, P. 851-858.

*Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Цена 2600 руб.

Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б.

## ТЕХНОЛОГИИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 648 с. ISBN 978-5-94836-447-6

Книга посвящена новейшим технологиям, которые дают возможность на основе данных о виртуальных моделях твердых тел изготавливать физические модели в результате быстрых и легких производственных процессов. Авторы книги – признанные специалисты в области аддитивных технологий, имеющие многолетний опыт работы и исследований. Первое издание задумывалось как базовый учебник, объединивший все литературные источники, посвященные целям и задачам аддитивного производства (АП). Второе издание существенно переработано и дополнено, новая информация включена в дополнительные

разделы и главы. Разработчики АП и представители промышленности найдут полезные сведения в этой книге, поскольку она поможет понять состояние дел в отрасли и перспективы дальнейших исследований. Издание предназначено также для преподавателей, студентов и аспирантов, изучающих аддитивное производство, может быть использовано в качестве автономного курса или как модуль в большой программе по технологии производства.

### КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

125319, Москва, а/я 91; тел.: +7 495 234-0110; факс: +7 495 956-3346; e-mail: knigi@technosphere.ru; sales@technosphere.ru

## 24-я Международная выставка электронных компонентов, модулей и комплектующих

12-14 апреля 2022

Москва, Крокус Экспо

[expoelectronica.ru](http://expoelectronica.ru)

Получите билет  
по промокоду **magazine**  
на [expoelectronica.ru](http://expoelectronica.ru)

