

XANES- и XPS-исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом, в слоях композита $\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$

© В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, Р.В. Шеягин

Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: bolotov@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2012 г.)

Методами XANES, XPS с использованием оборудования российско-германского канала синхротронного излучения BESSY II, а также методами AES и HRTEM исследованы исходные и термически обработанные композиты на основе $\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$. Определены характерные механизмы химических и структурных превращений в фазе SnO_x в зависимости от температуры вакуумного отжига. Установлено, что основным процессом в металлооксидном компоненте при температурах отжига, не превышающих 500°C , является реакция диспропорционирования монооксида олова SnO с образованием фазы диоксида SnO_2 и металлического олова. Увеличение температуры отжига до 800°C приводит к активации процесса карботермического восстановления металлического олова в местах контакта оксидных кластеров с MWCNT, а также к формированию нанокристаллической структуры в металлооксидном компоненте композита.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“ при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-08-00533-а.

1. Введение

В настоящее время в области получения новых функциональных материалов немалое внимание уделяется композитным структурам на основе слоев ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT — multi-walled carbon nanotube) и оксидов металлов, таких как SnO_x , ZnO_x , WO_x , TiO_x и др. [1–3]. Они являются перспективными объектами для микро- и наносенсорки, новых оптических устройств, полевых эмиттеров и других областей применения. При создании подобных систем появляется возможность целенаправленного формирования комплекса свойств за счет варьирования условий их получения.

В настоящей работе проведено исследование процессов, протекающих в условиях вакуумного термического отжига, в композите на основе нестехиометрического оксида олова и слоев ориентированных MWCNT ($\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$), полученном с использованием метода магнетронного распыления. Фазовый состав, атомно-кристаллическая и электронная структура полученных композитов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM — high-resolution transmission electron microscopy), электронной Оже-спектроскопии (AES — auger-electron spectroscopy), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-ray photoelectron spectroscopy) с применением синхротронного излучения, а также методики исследования ближней тонкой структуры поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure).

2. Эксперимент

Исследуемые нанокompозиты $\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$ формировались на слоях MWCNT, выращенных методом CVD при пиролизе смеси ацетилонитрила и ферроцена на подложках монокристаллического кремния с поверхностным термическим окислом по методике, описанной в [4,5]. Для получения композитов использовался метод магнетронного распыления олова.

Структурное состояние полученных композитов изучалось с использованием метода HRTEM на микроскопе JEOL JEM 2100. Для изучения химического состава и электронной конфигурации исследуемых систем применялись методы AES (реализуемый на аналитическом комплексе фирмы „RIBER“) и XPS, XANES с использованием российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL. Спектры поглощения измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Измерения производились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше $(3-5) \cdot 10^{-10}$ Торр. Спектры фотоэмиссии остовных $\text{C}1s$ -, $\text{Sn}3d$ - и $\text{O}1s$ -уровней для композита $\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$ были измерены с полным энергетическим разрешением 0.5 eV с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 (Specs) при энергии квантов 650 eV . Спектры валентной зоны для данных систем записывались при полном энергетическом разрешении 0.2 eV и энергии квантов 75 eV .

Спектральные характеристики компонентов O1s XPS-спектра кислорода, линии C1s образца нанокompозита SnO_x/MWCNT и эталонного HOPG для различных температур вакуумного отжига

Температура, °C	O1s (SnO _{2-x})		O1s (SnO _{1-x})		C1s		C1s (HOPG)	
	Положение пика, eV	FWHM, eV	Положение пика, eV	FWHM, eV	Положение пика, eV	FWHM, eV	Положение пика, eV	FWHM, eV
Комнатная	530.9	1.31	532.8	2.32	285.03	1.75	284.5	0.48
300	531	1.23	535.2	2.17	284.9	1.49	—	—
500	530.9	1.25	532	2.66	284.8	1.16	—	—
800	531.1	1.6	532.6	2.63	284.7	1.05	—	—

Помимо исследования композитов анализировалась их трансформация вследствие сверхвысоковакуумного термического отжига продолжительностью 30 min при температурах 300, 500 и 800°C.

3. Результаты и обсуждение

Как известно [6,7], различить монооксидное и диоксидное состояния для элементов с большим атомным номером по сдвигу линий XPS глубоких остовных уровней представляет собой достаточно сложную задачу. Именно поэтому значения энергетического положения для SnO и SnO₂, указанные в различных источниках, зачастую практически совпадают [8–11].

Результаты количественного Оже-анализа состава поверхности исходных нанотрубок, а также обзорные XPS-спектры исходных слоев трубок показали отсутствие кислорода в структуре MWCNT. Температурный режим формирования композита данным методом также не приводит к окислению внешних и внутренних слоев MWCNT, что подтверждается результатами XPS и AES. Поэтому можно утверждать, что практически весь кислород в спектрах композита SnO_x/MWCNT находится в химической связи с оловом. Это дает возможность оценки химического состояния олова на основе анализа кислородных спектров. Анализ ширины линии и формы O1s XPS спектра исходного образца композита позволил установить, что кислород представлен в виде двух химически неэквивалентных компонентов с максимумами интенсивности на энергиях 531 и 532.3 eV (рис. 1). Обзор многочисленных баз данных (например, [10]) позволяет утверждать, что линия с меньшей энергией связи (531 eV) соответствует диоксиду олова SnO₂. Вторая линия, с большей энергией связи (532.2 eV), соответствует олову в менее окисленном состоянии — SnO (рис. 1). Большое значение параметра полной ширины на полувысоте (FWHM — full width at half maximum) этого компонента (см. таблицу) как для исходного, так и для отожженных образцов композита позволяет утверждать, что данные линии формируют электроны от различных оксидных состояний олова SnO_{2-x} и SnO_{1-x}. Из таблицы видно также, что с увеличением температуры отжига наблюдается уменьшение FWHM линии углерода C1s. При этом происходит смещение линии углерода в сторону меньших энергий связи на значение, близкое к энергии

связи эталонного HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), содержащего только sp₂-гибридизованные электроны. Все это позволяет предположить уменьшение доли sp₃-гибридизованных электронов, связанное с более упорядоченной структурой углерода в поверхностном слое после термической обработки.

Относительный количественный анализ, выполненный по величине подынтегральной площади кислородного пика O1s, показал, что соотношение рассматриваемых компонентов существенно меняется в результате вакуумных термических обработок (рис. 2). Как видно из гистограммы, в исходном образце доля нестехиометрического диоксида олова составляет чуть больше 40%. Остальное количество Sn входит в состав оксидов с меньшей степенью окисления.

Результаты разложения кислородного пика исходного образца нанокompозита, показанные на рис. 1, хорошо коррелируют с проведенным количественным элементным анализом методом AES, который показал низкое соотношение приведенных концентраций [O]/[Sn] (менее единицы).

Вакуумный отжиг при температуре 300°C приводит к увеличению в XPS-спектре кислорода доли компонента, соответствующего диоксиду олова (~ 531 eV). Она увеличивается практически до 70% (рис. 2), при этом

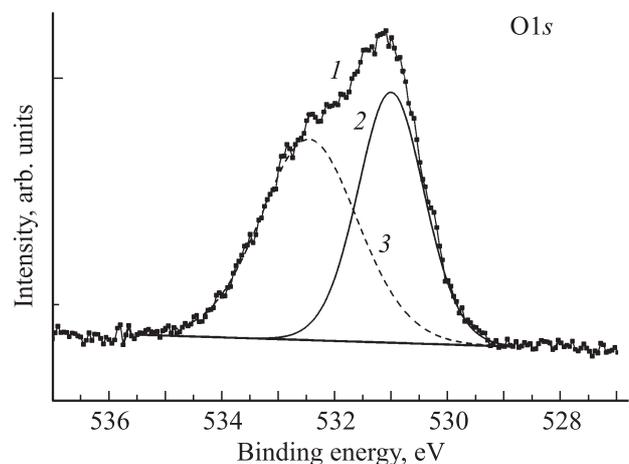


Рис. 1. Разложение XPS линии O1s кислорода исходного образца нанокompозита SnO_x/MWCNT. 1 — экспериментальная кривая, 2 — SnO_{2-x}, 3 — SnO_{1-x}.

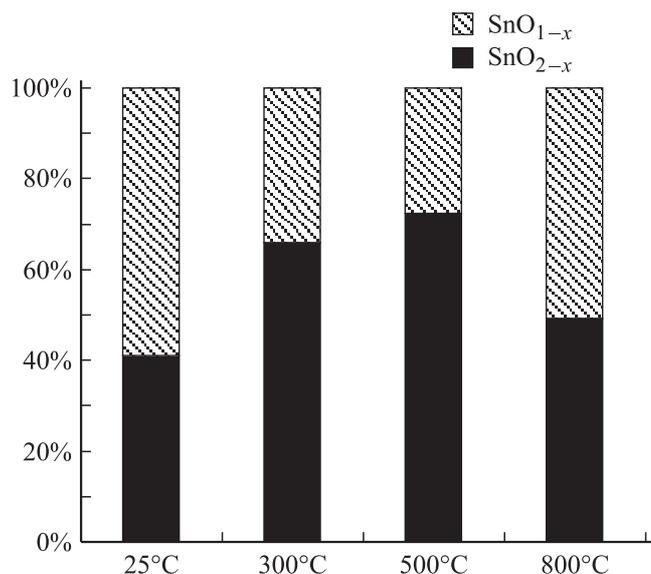


Рис. 2. Изменение соотношения компонентов XPS-линии O1s в процессе отжига.

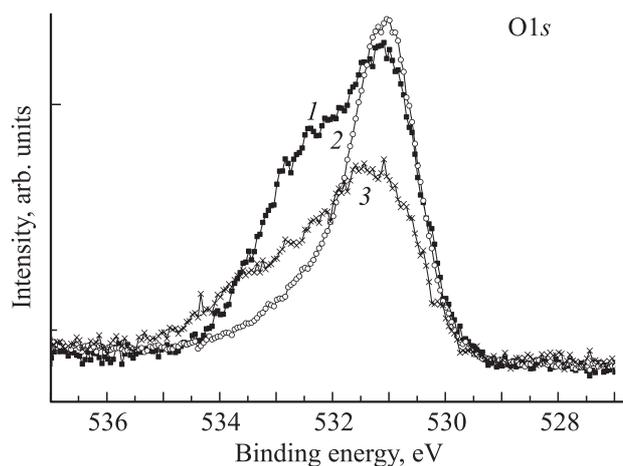


Рис. 3. XPS-спектры кислорода O1s исходного и отожженного нанокompозита. 1 — без отжига, 2 — отжиг при 300°C, 3 — отжиг при 800°C.

происходит сдвиг второй компоненты в сторону меньших энергий связи, что свидетельствует об увеличении коэффициента стехиометрии дефектной по кислороду оксидной фазы SnO_{1-x} (рис. 3).

Повышение температуры до 500°C приводит к дальнейшему увеличению доли компоненты, соответствующей диоксиду олова, до 75% (рис. 2) и снижению энергии связи второй компоненты до 532 eV. По всей видимости, структурно-фазовые превращения, протекающие в данных температурных режимах вакуумного отжига (300 и 500°C), имеют схожие механизмы. При температуре 300°C, очевидно, происходит плавление включений металлического олова ($T_m = 239.1^\circ\text{C}$), присутствие которого не исключает AES-анализ с его интенсивным испарением. Моноксид олова SnO при данной

температуре в условиях сверхвысокого вакуума также оказывается нестабильным и подвергается реакции диспропорционирования по схеме [12]



при этом образующееся олово быстро переходит в жидкую фазу и испаряется. Это приводит к преобладанию фазы диоксида SnO₂. При увеличении температуры отжига до 500°C не происходит изменения механизма окислительно-восстановительных процессов в системе

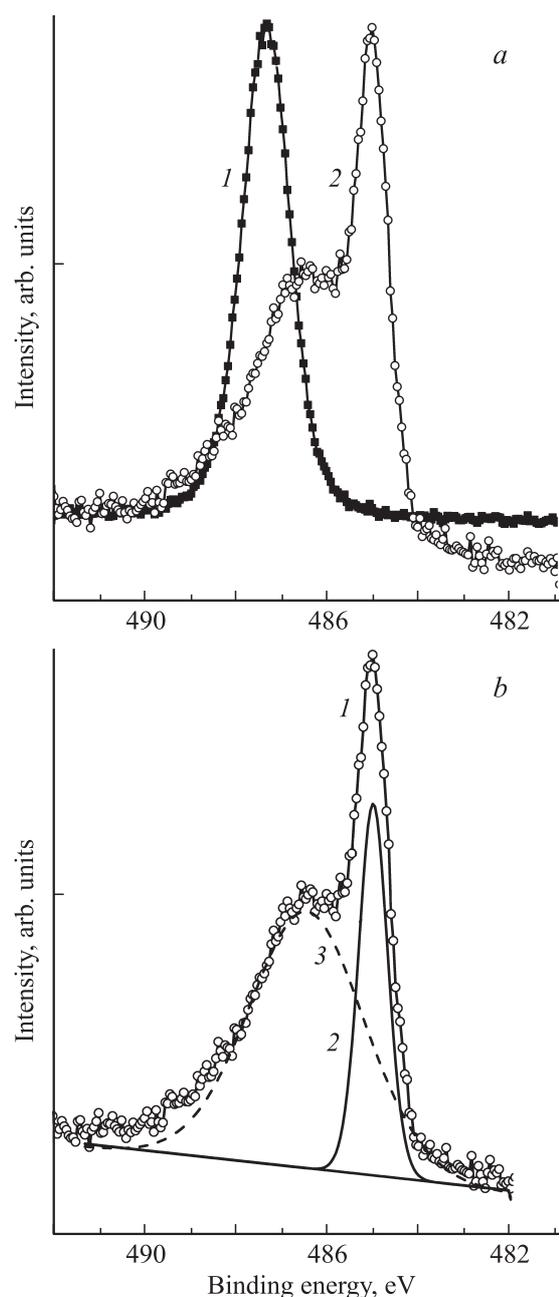


Рис. 4. XPS-спектры Sn3d олова в нанокompозите в процессе вакуумного отжига. а) 1 — без отжига, 2 — отжиг 800°C. б) Разложение спектра, полученного после отжига: 1 — экспериментальная кривая, 2 — Sn, 3 — SnO_x.

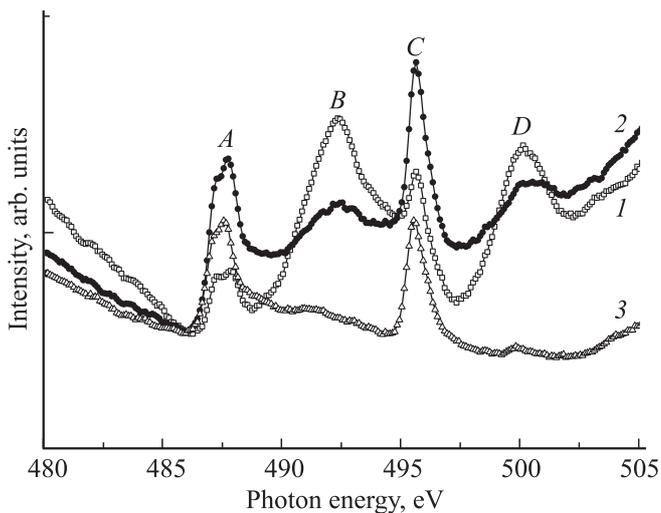
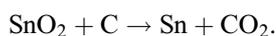


Рис. 5. Спектры XANES Sn *M*-края олова в нанокompозите SnO_x/MWCNT до и после вакуумного отжига. 1 — без отжига, 2 — отжиг 300°C, 3 — отжиг 500°C.

олово–кислород и они протекают в том же направлении. Нельзя, конечно, исключать структурный переход нестабильной орторомбической фазы диоксида олова в более стабильную тетрагональную фазу, который наблюдали авторы работы [13] при схожих температурах отжига. Однако, по всей видимости, такой переход никак не отражается на XPS-спектрах в силу того, что при этом происходит лишь изменение плотности упаковки без существенного изменения химического окружения.

При увеличении температуры отжига до 800°C происходит изменение механизма окислительно-восстановительных процессов и их направление меняется в сторону восстановления части олова до металлического состояния за счет активации процесса карботермического восстановления [14]



В результате уменьшается доля фазы SnO_{2-x} и увеличивается содержание SnO_{1-x}. При данных температурах в местах непосредственного контакта кластеров оксида олова со стенками MWCNT поверхностный слой углеродной трубки начинает окисляться, снижая тем самым концентрацию кислорода в составе SnO_x. На рис. 4 приведен XPS-спектр остоного уровня олова Sn3*d*. Энергетическое положение и форма спектра для данного образца существенно отличаются от спектров исходного и отожженных при температурах 300 и 500°C образцов нанокompозита. При значительном сдвиге линии в сторону меньших энергий наблюдается выделение узкой составляющей (FWHM составляет порядка 0.7 eV), которая, очевидно, соответствует металлическому олову. Большая ширина линии второго компонента (FWHM = 2.7 eV), который, по-видимому, соответствует олову в окисленном состоянии, позволяет говорить о существенной гетерогенности состава оксида. Очевидным является то, что металлическое олово,

образующееся в процессе карботермического восстановления при температуре 800°C, будет находиться в расплавленном состоянии. Учитывая, что образец во время термической обработки расположен на массивной металлической подложке, которая обеспечивает быстрый отвод тепла при завершении процесса отжига, можно ожидать формирования нанокристаллической структуры олова как непосредственно в процессе затвердевания, так и в процессе вторичной кристаллизации аморфной фазы. Данное предположение подтверждается результатами XANES, а также данными просвечивающей электронной спектроскопии.

На рис. 5 приведены XANES спектры олова для образца нанокompозита SnO_x/MWCNT до и после термической обработки. Высокая интенсивность резонанса, обозначенного *B*, при низкой интенсивности резонансов *A* и *C* для неотожженного образца нанокompозита

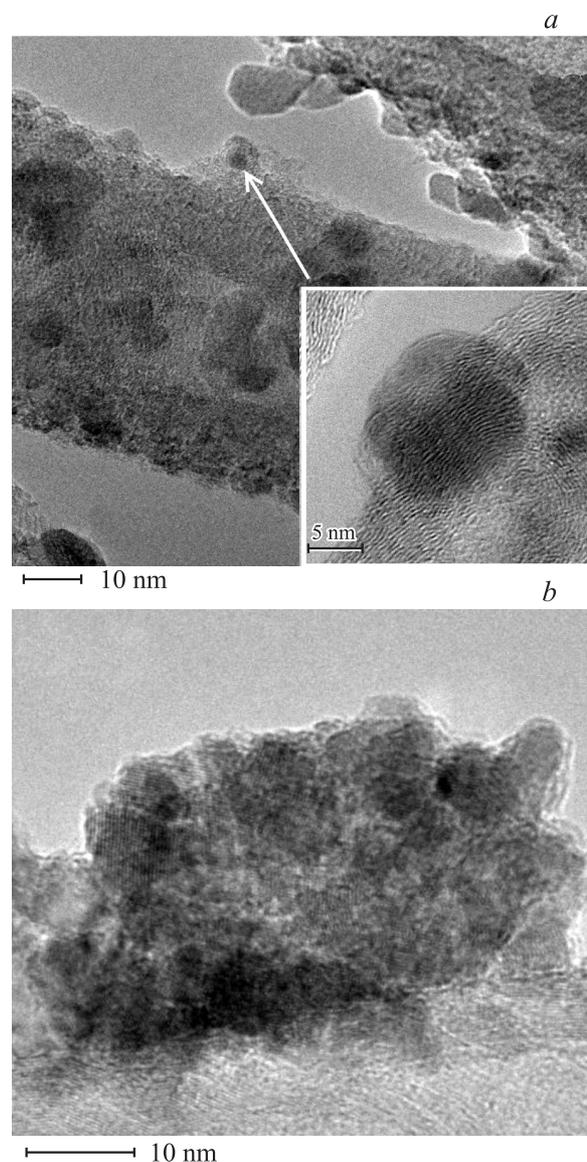


Рис. 6. HRTEM-изображения исходного (*a*) и отожженного при 800°C (*b*) композита SnO_x/MWCNT.

свидетельствует о существенном вкладе объемной составляющей структуры оксида олова в формируемый сигнал [15,16]. При повышении температуры отжига в результате протекания реакций диспропорционирования и карботермического восстановления (при наиболее высоких температурах) нестехиометрических дефектных по кислороду оксидов олова с последующим испарением металлического олова на поверхности MWCNT происходит перестройка структуры кластеров оксида олова с формированием нанокристаллической структуры. Уменьшение размеров структурных элементов неизбежно приводит к увеличению площади границ раздела. Тем самым происходит увеличение поверхностной составляющей в XANES-спектрах. Об этом свидетельствует увеличение резонансов *A* и *C*, ответственных за поверхностные состояния, при одновременном снижении интенсивности линии *B*.

Исследование морфологии и фазового состава композита SnO_x/MWCNT методами HRTEM и дифракционно-го анализа показывает, что в случае неотожженного композита формируется островковая структура оксида олова на поверхности отдельных MWCNT, включающая в себя как кристаллические, так и аморфоподобные области (рис. 6, *a*). Анализ картин микродифракции, измеренных на участках локализации оксида олова, показывает наличие в них фаз SnO₂ ($d = 3.34 \text{ \AA}$) и SnO ($d = 3.12 \text{ \AA}$). Отжиг при температуре 800°C приводит к увеличению степени кристалличности оловосодержащих фаз. Как видно из рис. 6, *b*, формируется нанокристаллическая структура с размерами зерен $\lesssim 10 \text{ nm}$, представленная фазами SnO₂ ($d = 2.45 \text{ \AA}$), SnO ($d = 3.12 \text{ \AA}$), а также металлическим оловом ($d = 2.57 \text{ \AA}$).

4. Заключение

Исследования, проведенные с использованием методов XPS и XANES на российско-германском канале вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II, а также методами AES и HRTEM, позволили установить механизмы термически индуцированных фазовых и структурных превращений в композите на основе нестехиометрического оксида олова и пленок ориентированных MWCNT. Установлено, что определяющими процессами в металлооксидной составляющей при температурах вакуумного отжига 300 и 500°C являются реакции диспропорционирования монооксида олова SnO с образованием фазы диоксида SnO₂ и металлического олова. Образующееся при этом олово переходит в жидкую фазу и частично испаряется. В результате основной металлооксидной фазой становится SnO₂. При повышении температуры отжига до 800°C изменяется преобладающий механизм фазового превращения из-за активации процесса карботермического восстановления олова. За счет этого уменьшается доля фазы SnO_{1-x} и увеличивается SnO_{2-x}. Помимо этого происходит снижение степени окисления олова за счет взаимодействия в межфазных областях решеточного кислорода с поверхностными слоями MWCNT.

Обнаружено сужение линии и смещение пика углерода C1s в сторону низких энергий связи при отжиге, что очевидно связано с более упорядоченной структурой вследствие уменьшения количества дефектных областей в поверхностных слоях MWCNT за счет активации термохимических процессов. Также установлено, что при температуре 800°C формируется нанокристаллическая структура из оловосодержащих фаз с размерами зерен $\lesssim 10 \text{ nm}$. Это связано, по-видимому, как с процессом затвердевания из жидкого состояния, так и с вторичной кристаллизацией аморфной фазы.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены механизмы фазовых и структурных превращений в композите SnO_x/MWCNT, инициированных термическим воздействием.

Авторы выражают благодарность В.Е. Росликову и Ю.А. Стенькину за предоставление образцов для исследований.

Список литературы

- [1] Y. Jia, F.-L. Meng, M.-Y. Zhang, Z. Guo, X. Chen, T. Luo, X.-C. Fu, L.-T. Kong, J.-H. Liu, X.-J. Huang. *RSC Adv.* **2**, 1942 (2012).
- [2] J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Ding, X. Sun, T.-K. Sham. *Chem. Phys. Lett.* **437**, 229 (2007).
- [3] C. Li, B.-L. Zhang, M.-Z. Qu, Z.-L. Yu. *Powder Technol.* **154**, 70 (2005).
- [4] В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев. *ФТТ* **54**, 154 (2012).
- [5] А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева. *ЖТФ* **77**, 12, 96 (2007).
- [6] В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.Н. Тронин. *Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела. МИФИ, М.* (2008). 79 с.
- [7] Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, Ю.А. Юраков, О.А. Чувенкова, А.В. Шукарев. *Конденсированные среды и межфазные границы* **10**, 98 (2008).
- [8] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [9] <http://techdb.podzone.net/xpsstate-e/index.cgi?element=Sn>
- [10] http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx
- [11] Д. Бриггс, М.П. Сих. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.* Мир, М. (1987). С. 533.
- [12] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann. *Solid State Ionics* **176**, 199 (2005).
- [13] Ю.А. Юраков, С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, А.С. Никитенко, С.В. Канныкин, С.Б. Кушев. *Кристаллография* **54**, 116 (2009).
- [14] R. Padilla, H.Y. Soth. *Metallurg. Transact. B* **10**, 109 (1974).
- [15] J.G. Zhou, H.T. Fang, J.M. Maley, J.Y.P. Ko, M. Murphy, Y. Chu, R. Sammynaiken, T.K. Sham. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6114 (2009).
- [16] S.O. Kucheyev, T.F. Baumann, P.A. Sterne, Y.M. Wang, T. van Buuren, A.V. Hamza, L.J. Terminello, T.M. Willey. *Phys. Rev. B* **72**, 035 404 (2005).