

12,13

Межфазное взаимодействие в композите на основе многостенных углеродных нанотрубок и аморфного оксида олова

© С.Н. Несов¹, В.В. Болотов¹, П.М. Корусенко¹, С.Н. Поворознюк¹, О.Ю. Вилков^{2,3}

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,
Dresden, Germany

E-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2015 г.)

Методами рентгеновской спектроскопии исследованы особенности изменения электронной структуры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) при взаимодействии с аморфным оксидом олова в композите SnO_x/МУНТ, сформированном методом магнетронного напыления. Показано, что на границах контакта „аморфный оксид/МУНТ“ наблюдается формирование химических связей, приводящих к значительным изменениям локальной и электронной структуры внешних слоев МУНТ. Вакуумный отжиг композита приводит к нарушению химического взаимодействия на межфазных границах композита и частичному восстановлению локальной структуры внешних слоев МУНТ. Снижение количества кислорода в оксиде олова в условиях вакуумного отжига приводит к увеличению количества неспаренных Sn 5s-электронов, что в свою очередь повышает транспорт зарядов через межфазные границы композита и приводит к расщеплению π*-подсистемы внешних слоев МУНТ.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“ при частичной поддержке грантов РФФИ № 15-48-04134 р_сибирь_a, № 15-42-04308 р_сибирь_a и РФФИ № 14-02-31649 мол_a.

1. Введение

Композиты на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксидов олова являются перспективным материалом при разработке чувствительных элементов газовых сенсоров [1–3], а также анодов для литий-ионных аккумуляторов [4,5]. Массивы МУНТ, обладающие значительной удельной площадью поверхности, высокими механическими характеристиками и низким электрическим сопротивлением являются идеальной матрицей для создания нанокompозитов [6].

Функциональные свойства композитов на основе МУНТ и оксидов металлов определяются структурой и морфологией композита (распределением оксида в матрице МУНТ), локальной структурой и стехиометрией оксида, а также особенностями взаимодействия металлоксидного компонента с поверхностью углеродных трубок. Характер межфазного взаимодействия в значительной степени определяет транспорт зарядов через межфазные границы композита. Также от состояния межфазных границ существенным образом зависят механические характеристики композита (его устойчивость к циклическим изменениям объема или воздействию агрессивных сред).

Отжиг на воздухе или в инертной среде часто применяется для модифицирования свойств наноструктурированных материалов. Понимание механизмов термоиндуцированных процессов, протекающих в оксидной составляющей композита и углеродной матрице,

а также изменений, происходящих на межфазных границах композита, позволит направленно модифицировать структуру и свойства синтезируемых нанокompозитных материалов. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ — Transition Electron Microscopy), Оже электронной спектроскопии (AES — Auger Electron Spectroscopy), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-Ray Photoelectron Spectroscopy) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES — X-Ray Absorbption Near Edge Spectroscopy) исследованы особенности локальной и атомной структуры в композите SnO_x/МУНТ, сформированном методом магнетронного напыления. Проведен анализ особенностей взаимодействия на межфазных границах композита в условиях вакуумного отжига.

2. Эксперимент

Массивы МУНТ были получены методом CVD (Chemical Vapor Deposition) [7] на подложках монокристаллического кремния с поверхностным термическим оксидом путем пиролиза смеси ацетонитрила и ферроцена (100:2) при атмосферном давлении и температуре 800°C. Толщина синтезированных массивов МУНТ составляла $30 \pm 5 \mu\text{m}$. Композит SnO_x/МУНТ был сформирован на массиве МУНТ с использованием метода магнетронного распыления оловянной мишени (Sn 99.9%) в аргон-кислородной плазме при давлении в

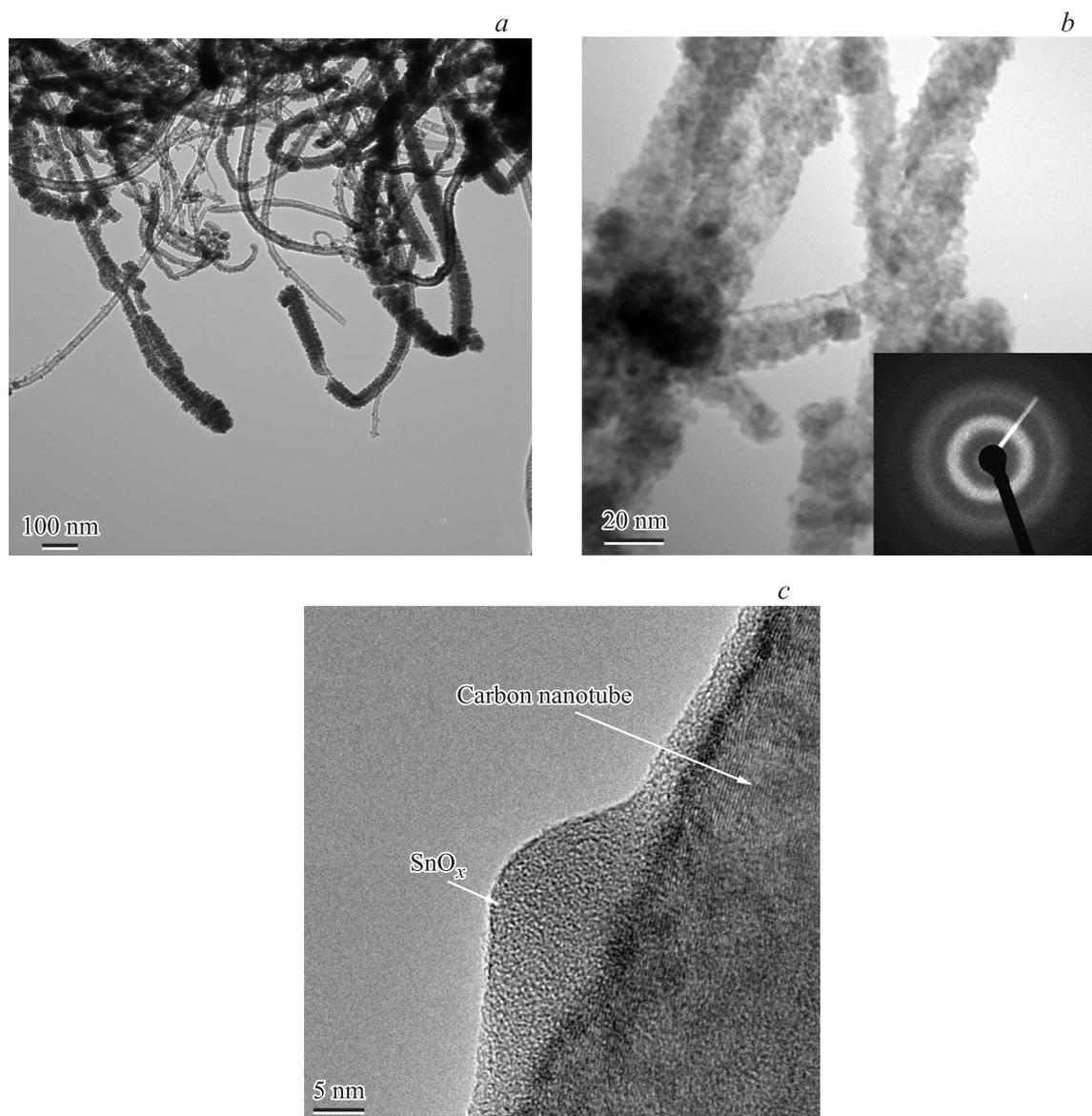


Рис. 1. TEM-изображения исходного композита SnO_x/МУНТ: *a* — общий вид композита; *b* — участок композита (на вставке результаты электронной микродифракции); *c* — участок межфазной границы композита.

камере $7.5 \cdot 10^{-6}$ Торг. Парциальное давление кислорода составляло $1.5 \cdot 10^{-5}$ Торг. Ток разряда составлял 100 mA при напряжении 500 V.

Структура и морфология композитов были исследованы методом TEM с использованием высокоразрешающего электронного микроскопа JEOL JEM 2200FS в центре коллективного пользования Новосибирского государственного университета. Элементный анализ композита выполнен с применением метода AES на аналитическом комплексе SSC LAS 3000 (Riber). Энергия возбуждающего электронного пучка 3 keV. Глубина выхода Оже-электронов 3–5 nm. Особенности электронной структуры поверхностных слоев композита исследовались методами XANES и XPS с использованием оборудования российско-германского канала выво-

да синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL. Измерения спектров XPS и XANES осуществлялись в сверхвысоком вакууме при давлении остаточной атмосферы $2 \cdot 10^{-10}$ Торг. Спектры XANES измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Энергетическое разрешение монохроматора в диапазоне спектров поглощения *K*-края углерода ($h\nu \sim 285$ eV) и *M*-края олова ($h\nu \sim 490$ eV) составляло ~ 70 и ~ 110 meV соответственно. Глубина анализа методом XANES составляла 10–15 nm. При записи XPS-спектров валентной зоны и линии Sn 4d использовалось синхротронное излучение с энергией

квантов 75 eV. При этом энергетическое разрешение монохроматора составляло 200 meV. Глубина анализа методом XPS составляла ~ 1 nm. Вакуумный отжиг исходного массива МУНТ и композита SnO_x/МУНТ осуществлялся в камере подготовки станции RGL при температурах 300 и 500 °С. Время отжига при каждой температуре составляло 30 min. После отжига образцы передавались в камеру анализа без контакта с внешней атмосферой.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты анализа исходного композита SnO_x/МУНТ методом TEM приведены на рис. 1. Видно, что отдельные МУНТ достаточно равномерно покрыты рыхлым слоем оксида олова, толщиной не более 30 nm (рис. 1, *a, b*). Результаты анализа слоя оксида олова, покрывающего МУНТ, методом электронной микродифракции (рис. 1, *b*) свидетельствуют о его аморфной структуре. На рис. 1, *c* приведено TEM-изображение участка межфазной границы „оксид олова/МУНТ“. Наблюдается наличие контрастирующего слоя, толщиной 1–2 nm, который присутствует на всей протяженности межфазной границы. Наличие такого переходного слоя может быть связано с изменением кристаллической структуры поверхностных слоев МУНТ при взаимодействии с аморфным оксидом олова.

На рис. 2 приведены спектры XANES К-края поглощения углерода для исходного и отожженного в вакууме при температуре 500 °С массива МУНТ. Спектры МУНТ представлены двумя резонансами: достаточно узким резонансом А с полушириной (FWHM — Full Width at Half Maximum) ~ 1.3 eV на энергии 285.3 eV, характеризующим переходы с основного уровня C1s в свободные π^*-2p_z состояния зоны проводимости и протяженным резонансом BCDEF (290–315 eV), формируемым переходами C1s $\rightarrow \sigma^* - 2s2p_{x,y}$ [8,9]. Высокоэнергетическая область σ^* -резонанса DEF характеризует взаимодействие углеродных гексагонов в графитовых слоях МУНТ и отражает степень дефектности структуры углеродных графитоподобных материалов [10,11]. Форма спектра поглощения исходного массива МУНТ свидетельствует о высокой степени графитизации стенок нанотрубок. Сравнение спектров отожженного и исходного массива МУНТ показывает, что спектр исходного массива МУНТ обладает более интенсивным σ^* -резонансом, а также более высокой интенсивностью сигнала в диапазоне спектра между π^* - и σ^* -резонансами. Это связано с наличием структурных дефектов и закрепленных на поверхности исходных МУНТ кислородсодержащих групп, которые удаляются в условиях вакуумного отжига [12,13].

На рис. 3 приведены XANES-спектры композита SnO_x/МУНТ после различных режимов вакуумного отжига. Спектр С К-края поглощения углерода для исходного композита SnO_x/МУНТ (рис. 3, кривая 1) существенно отличается от спектра исходных МУНТ: наблюдается формирование дополнительного резонанса А'

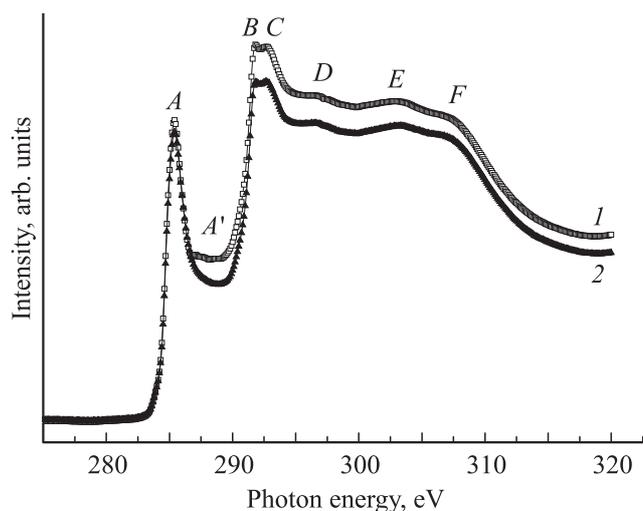


Рис. 2. TEY XANES-спектры С К-края углерода: 1 — исходного массива МУНТ; 2 — массива МУНТ после вакуумного отжига при 500 °С.

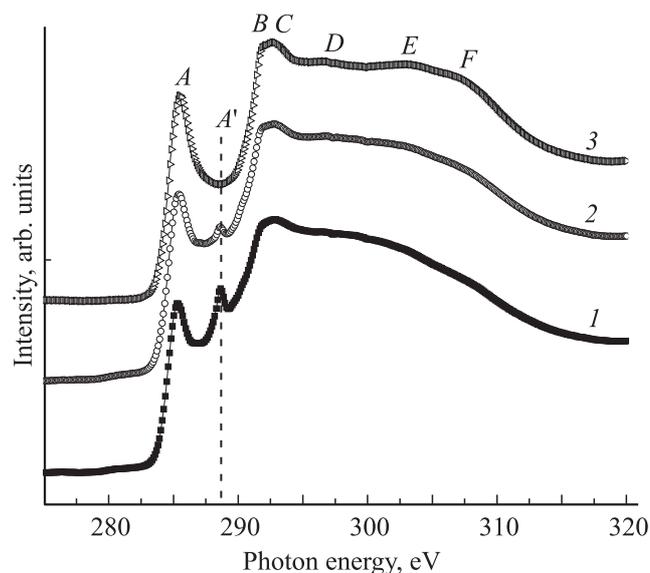


Рис. 3. TEY XANES-спектры С К-края углерода композита SnO_x/МУНТ после различных режимов вакуумного отжига: 1 — исходный; 2 — 300 °С; 3 — 500 °С.

на энергии фотонов 288.6 eV, отмечается значительное падение интенсивности и уширение π^* -резонанса А, снижение тонкой структуры спектра в низкоэнергетической области σ^* -резонанса BC, а также падение интенсивности в высокоэнергетической области σ^* -резонанса DEF. Наличие дополнительного резонанса А' связано с ковалентной функционализацией поверхности МУНТ при формировании углерод-кислородных химических связей: карбоксильных или карбонильных групп [14–16]. Формирование таких связей возможно как при взаимодействии решеточного кислорода оксида олова с поверхностью МУНТ, так и за счет взаимодействия оксида олова с кислородом, хемосорбированным на

Характеристики XANES- и XPS-спектров для массива исходных МУНТ и композита SnO_x/МУНТ после различных режимов вакуумного отжига

Режим вакуумного отжига	XANES			XPS
	FWHM π^* -резонанса (A), С К-края, eV		Положение резонанса (a) Sn М-края, eV	Положение линии Sn 4d, eV
	МУНТ	SnO _x /МУНТ	SnO _x /МУНТ	SnO _x /МУНТ
Без отжига (исходный)	1.32	1.42	487.80	26.60
300°C	1.36	1.49	487.70	26.40
500°C	1.38	1.77	487.40	25.90

поверхности МУНТ в виде функциональных групп (Sn–O–C; Sn–OO–C) [16,17]. Ковалентная функционализация приводит к смещению электронной плотности от углеродных атомов к атомам кислорода, в силу большей электроотрицательности кислорода, что вызывает изменение электронной структуры поверхностных слоев МУНТ. Падение интенсивности и увеличение полуширины на 0.1 eV π^* -резонанса в спектре исходного композита относительно полуширины данного резонанса для исходных МУНТ (см. таблицу) обусловлено уменьшением числа углеродных атомов, участвующих в ковалентных неполярных C=C связях и расщеплением $\pi^* - 2p_z$ -подзоны проводимости графита в результате понижения локальной симметрии [10]. Особенности формы XANES-спектра для исходного композита SnO_x/МУНТ в высокоэнергетической области DEF связаны с изменением локальной структуры поверхностных слоев углеродных трубок при формировании химических связей между оксидом олова и поверхностью МУНТ.

В спектре поглощения С К-края для композита SnO_x/МУНТ после вакуумного отжига при температуре 30°C (рис. 3, кривая 2) значительно снижается интенсивность дополнительного резонанса A' и увеличивается интенсивность π^* -резонанса А. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности сигнала в высокоэнергетической области спектра DEF. Это свидетельствует о частичном разрушении Sn–O–C-связей и снижению степени разупорядочения внешних графеновых слоев МУНТ. В спектре XANES для образца композита SnO_x/МУНТ после вакуумного отжига при температуре 500°C (рис. 3, кривая 3) наблюдается дальнейший рост интенсивности π^* -резонанса А и полное отсутствие дополнительного резонанса A'. При этом в области DEF наблюдается увеличение интенсивности и формирование тонкой структуры спектра. Это свидетельствует о полном разрушении химических связей на межфазных границах композита и восстановлении графенового порядка в структуре внешних слоев МУНТ.

Помимо роста интенсивности π^* -резонанса А в спектрах отожженного композита SnO_x/МУНТ наблюдается значительное увеличение его полуширины. Тогда как в XANES-спектрах исходного массива МУНТ после аналогичных режимов вакуумного отжига наблюдает-

ся лишь незначительное увеличение FWHM (таблица). По-видимому, наблюдаемое изменение структуры π^* -подсистемы МУНТ при вакуумном отжиге композита связано с трансформацией электронной структуры оксида олова.

На рис. 4 приведены спектры XANES Sn M_{5,4}-края для исходного композита SnO_x/МУНТ и после различных режимов вакуумного отжига. В соответствии с дипольными правилами отбора спектр Sn М-края поглощения отражает переходы с основного Sn 3d-уровня на незанятые p- и f-состояния зоны проводимости [18]. Спектр Sn M_{5,4}-края исходного композита существенно отличается от спектров поглощения кристаллических оксидов олова [17–19]. В спектре исходного композита основные края поглощения Sn M₅ (490–494 eV) и Sn M₄ (498–502 eV) представлены широкими слабоструктурированными резонансами с максимумами b и d на энергиях фотонов 492.3 и 500.1 eV соответственно (рис. 4, кривая 1). Кроме того, спектр исходного композита обладает интенсивными резонансами на энергиях фотонов 487.8 и 495.6 eV. Форма основных краев поглощения Sn M₅ и Sn M₄ свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в структуре оксида и наличии большого количе-

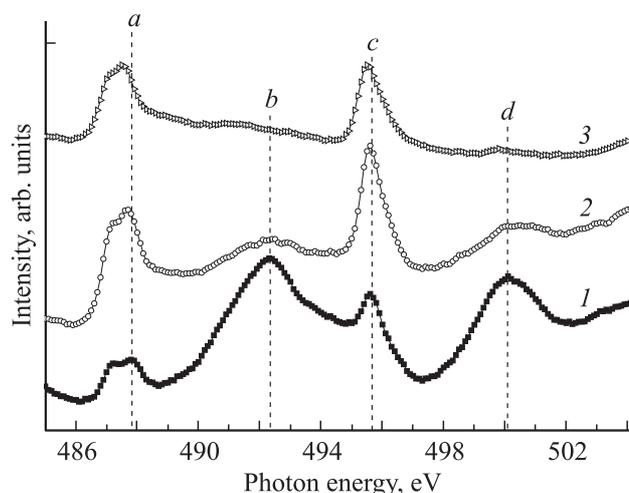


Рис. 4. TEY XANES-спектры Sn М-края олова композита SnO_x/МУНТ после различных режимов вакуумного отжига: 1 — исходный; 2 — 300°C; 3 — 500°C.

ства нескоординированных атомов олова [20]. Высокая интенсивность резонансов *a* и *c* указывает на наличие большого количества кислородных вакансий в оксиде олова [18,19]. Дефицит кислорода в оксиде подтверждается результатами анализа AES-спектров, записанных на участках локализации оксида. Отношение атомарных концентраций кислорода к олову, рассчитанное по AES-спектрам составляет ~ 1 .

Отжиг композита при температурах 300 и 500°C приводит к снижению интенсивности основных краев поглощения *b* и *d* с одновременным ростом интенсивности „вакансионных“ резонансов *a* и *c* (рис. 4, кривые 2 и 3). Кроме этого, наблюдается сдвиг энергетического положения резонанса *a* в область низких энергий фотонов, что может являться следствием понижения энергетического положения дна зоны проводимости. Такие изменения адсорбционных спектров свидетельствуют о восстановлении олова в оксиде в результате вакуумного отжига. Восстановление олова обусловлено процессами диспропорционирования дефектного SnO_x и карботермического восстановления в местах контакта оксида олова с поверхностью МУНТ [21,22].

Частичное восстановление оксида олова в результате вакуумного отжига композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ подтверждается результатами XPS-анализа. Наблюдается сдвиг положения максимума линии Sn 4*d* в область низких энергий связи. Максимальное изменение положения максимума Sn 4*d* наблюдается в спектрах композита после вакуумного отжига при температуре 500°C (рис. 5).

На рис. 6 приведены спектры валентной зоны, записанные на участках локализации оксида олова для композита после различных режимов вакуумного отжига. XPS-спектры валентной зоны оксидов олова отражают плотность занятых O 2*p*-, Sn 5*s*- и Sn 5*p*-электронных состояний [23]. В спектрах композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после вакуумного отжига (рис. 6, кривые 2 и 3) наблюдается значительное увеличение интенсивности сигнала,

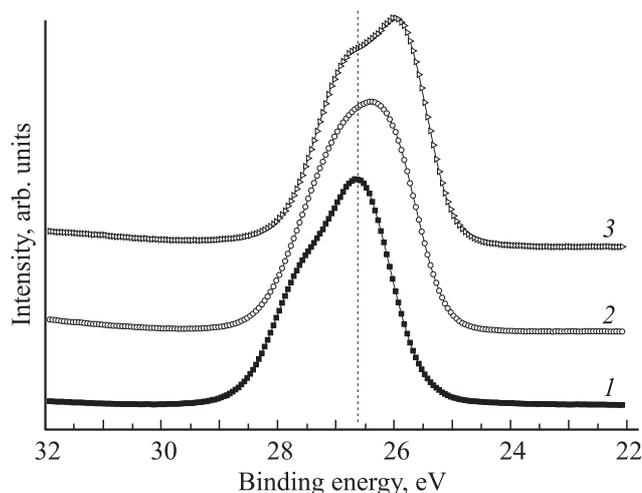


Рис. 5. XPS-спектры Sn 4*d*-композиата $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, записанные на участках локализации оксида, после различных режимов вакуумного отжига: 1 — исходный; 2 — 300°C; 3 — 500°C.

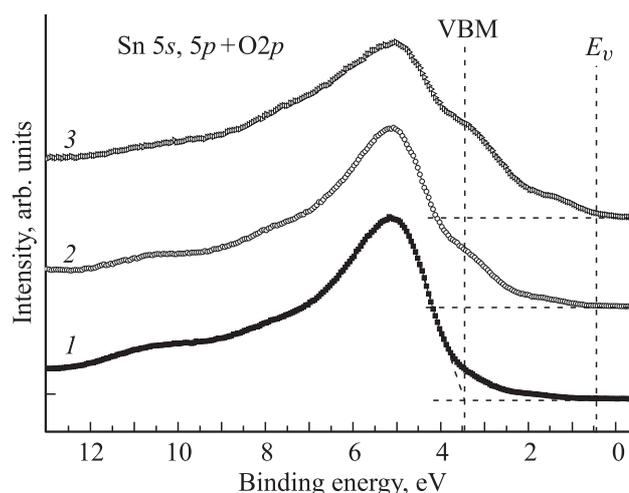


Рис. 6. XPS-спектры валентной зоны композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, записанные на участках локализации оксида, после различных режимов вакуумного отжига: 1 — исходный; 2 — 300°C; 3 — 500°C.

выше значения потолка валентной зоны для исходного композита (E_v). Это свидетельствует об увеличении плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми. Такие изменения спектров свидетельствуют об увеличении количества неспаренных Sn 5*s*-электронов, обусловленном ростом количества кислородных вакансий при восстановлении оксида олова [23,24].

Основные результаты исследования электронной структуры композита после различных режимов вакуумного отжига методами XPS и XANES обобщены в таблице. Видно, что изменения электронной структуры углеродных трубок, после различных режимов вакуумного отжига композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ коррелируют с изменениями фазового состояния металлоксидного компонента композита. Увеличение ширины π^* -резонанса в XANES-спектрах композита, отожженного в вакууме при температурах 300 и 500°C наблюдается на фоне сдвигов предкраевого резонанса *a* в XANES- спектрах Sn *M*-края, а также максимума Sn 4*d* в XPS-спектрах, свидетельствующих о частичном восстановлении оксида олова. При этом максимальный сдвиг положения указанных линий в XANES- и XPS-спектрах оксида олова наблюдается для композита после вакуумного отжига при 500°C. Максимальное увеличение ширины π^* -резонанса в XANES-спектрах углерода для композита также наблюдается после вакуумного отжига при 500°C. Это дает возможность предположить, что частичное восстановление оксида приводит к увеличению электронного транспорта через межфазные границы композита, за счет перехода Sn 5*s*-электронов из частично восстановленного оксида в π^* -подсистему МУНТ.

4. Заключение

В работе проведен анализ локальной и электронной структуры композита, на основе массива МУНТ

и аморфного оксида олова, сформированного методом магнетронного напыления. Методами TEM, XANES, AES и XPS исследовано изменение морфологии и химического состояния компонентов композита после различных режимов вакуумного отжига. Установлено, что на межфазных границах исходного композита наблюдается химическое взаимодействие между дефицитным по кислороду аморфным оксидом олова и поверхностью МУНТ (формирование Sn–O–C, Sn–OO–C связей). Показано, что вакуумный отжиг композита приводит к частичному восстановлению оксида олова и разрушению химических связей на межфазных границах композита. Обнаруженное увеличение ширины π^* -резонанса в XANES-спектрах углерода для композита SnO_x/МУНТ после вакуумного отжига предположительно связано с транспортом электронов через межфазные границы композита из частично восстановленного оксида в поверхностные слои углеродных нанотрубок.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину, В.Е. Росликову за подготовку образцов для исследований.

Список литературы

- [1] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen. *Adv. Mater.* **21**, 2487 (2009).
- [2] Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu. *Sensors* **12**, 2610 (2012).
- [3] 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**, 1, 166 (2012).
- [4] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang. *Energy Environ. Sci.* **2**, 932 (2009).
- [5] M. Alaf, H. Akbulut. *J. Power Sources* **247**, 692 (2014).
- [6] L. Fu, A.M. Yu. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **36**, 40 (2014).
- [7] А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, Н.Ф. Юданов, А.И. Романенко, Л.Г. Булушева, А.Г. Абросимов, А.Л. Чувиллин, Е.М. Пажетов, А.И. Боронин. *ФТТ* **44**, 4, 626 (2002).
- [8] J.A. Brandesa, G.D. Cody, D. Rumble, P. Haberstroh, S. Wirick, Y. Gelinis. *Carbon* **46** 1424 (2008).
- [9] S.C. Ray, C.W. Pao, H.M. Tsai, H.C. Chen, Y.S. Chen, S.L. Wu, D.C. Ling, I.N. Lin, W.F. Pong, S. Gupta, M. Giorcelli, S. Bianco, S. Musso, A. Tagliaferro. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 6799 (2009).
- [10] М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, И.И. Кулакова. *ФТТ* **52**, 4, 876 (2010).
- [11] М.М. Brzhezinskaya, A.S. Vinogradov, *Carbon. Nanotubes / Под. ред. М. Marulanda. InTech. Rijeka* (2010). С. 67.
- [12] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк. *ФТТ* **56**, 4, 802 (2014).
- [13] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **337**, 1 (2014).
- [14] J. Zhong, T. Xie, J. Deng, X. Sun, X. Pan, X. Bao, Z. Wu. *Chem. Commun.* **47**, 8373 (2011).
- [15] J. Zhong, L. Song, J. Meng, B. Gao, W. Chu, H. Xu, Y. Luo, J. Guo, A. Marcelli, S. Xie, Z. Wu. *Carbon* **47**, 967 (2009).
- [16] J. Zhou, J. Wang, H. Fang, T.K. Sham. *J. Mater. Chem.* **21**, 5944 (2011).
- [17] В.В. Болотов, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк. *ФТТ* **56**, 9, 1834 (2014).
- [18] 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**, 035404 (2005).
- [19] О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, А.Е. Попов, Д.А. Коюда, Д.Н. Нестеров, Д.Е. Спиринов, Р.Ю. Овсянников, С.Ю. Турищев. *ФТТ* **57**, 1, 145 (2015).
- [20] M.K. Jaiswal, R. Kumar, D. Kanjilal, C.L. Dong, C.L. Chen, K. Asokan, S. Ojha. *Appl. Surf. Sci.* **332**, 726 (2015).
- [21] H. Ma, K. Teng, Y. Fu, Y. Song, Y. Wang, X. Dong. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3067 (2011).
- [22] R. Padilla, H.Y. Sohn. *Met. Trans. B* **10**, 109 (1979).
- [23] M. Batzill, U. Diebold. *Prog. Surf. Sci.* **79**, 47 (2005).
- [24] P. Stefanov, G. Atanasova, E. Manolov, Z. Raicheva, V. Lazarova. *J. Phys. Conf. Ser.* **100**, 082046 (2008).