

10,11

## Синтез композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок и оксида титана методом ионного модифицирования

© Е.В. Князев<sup>1,2</sup>, С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>, С.Н. Поворознюк<sup>1,2</sup>, К.Е. Ивлев<sup>1</sup>, С.А. Матюшенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

E-mail: knyazevyegor@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2025 г.

В окончательной редакции 23 августа 2025 г.

Принята к публикации 11 сентября 2025 г.

Исследована структура и химическое состояние композитов „углеродные нанотрубки — оксид титана“, модифицированных ионным облучением. Методами растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано изменение морфологии и структуры композита после облучения. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показала изменение химического состояния образцов с внедрением азота в структуру титана. Установлена зависимость проводимости композитных структур от толщины слоя оксида титана и последующих ионных обработок.

**Ключевые слова:** ионное облучение, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

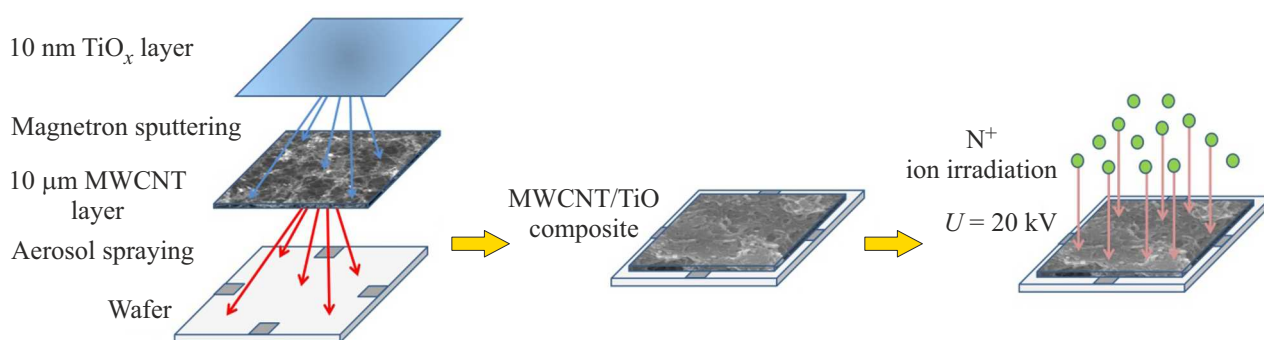
DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61627.206-25

### 1. Введение

Постоянный запрос на повышение эксплуатационных характеристик приборов и устройств приводит к необходимости создания новых материалов с заданным набором функциональных свойств. Необходимое повышение функциональных характеристик материалов и структур может быть достигнуто путем создания нанокомпозитов, в которых различные компоненты отвечают определенному набору свойств; при этом в составе композиции проявляется весь спектр характеристик, присущих отдельным компонентам. Примером таких композитных структур являются материалы на основе оксидов металлов и углеродных нанотрубок (УНТ, CNT), применяемые в качестве материалов электродов суперконденсаторов [1]. В таких композитных материалах УНТ обеспечивают высокую электрическую проводимость и развитую поверхность электродного материала, тогда как оксиды металлов участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, накапливая дополнительный заряд на поверхности электродов. В микросенсорике композиты на основе УНТ также применяются в качестве чувствительных элементов. При этом углеродные нанотрубки обеспечивают химическую стабильность, микроразмерные характеристики и высокие электрофизические свойства композита, а функциональные добавки (наночастицы оксидов переходных металлов:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  и т.д.) — высокий сенсорный отклик [2]. В этом плане перспективными материалами, применимыми в различных областях, являются наноструктурированные композиты на основе оксида титана и УНТ [3,4].

Важными параметрами, влияющими на свойства композитных материалов, являются морфология, элементный и химический состав, а также межфазное взаимодействие между компонентами [5]. Соответственно, контроль и управление этими параметрами позволит направленно изменять характеристики композиционных материалов.

Метод синтеза композитов оказывает существенное влияние на морфологию и состав материала. Получение композитных материалов путем нанесения слоя металлов и их оксидов на поверхность слоя УНТ методом магнетронного распыления позволяет достаточно точно контролировать размерные характеристики и элементный состав композитного материала [6]. Оказать влияние на интерфейсную границу металл–УНТ можно путем ионной обработки. При ионном облучении в композиционном материале будет происходить генерация дефектов структуры — как в УНТ, так и в кластерах металла. Введение структурных дефектов будет сказываться и на межфазном взаимодействии компонентов композитных материалов [7]. При ионной обработке могут формироваться дополнительные оксидные соединения, а также протекать процессы ионного перемешивания компонентов с образованием новых химических связей [8,9]. Выбор типа ионов при облучении также играет важную роль, поскольку, помимо внесения структурных дефектов в обрабатываемый материал, позволяет имплантировать функциональные примеси. Для системы УНТ–TiO таким функционально имплантируемым ионом может быть азот, поскольку атомы азота способны встраиваться



**Рис. 1.** Схематичное изображение процесса синтеза композитных структур MCNT/TiO<sub>x</sub> и их ионной обработки.

**Таблица 1.** Обозначение композитных материалов

Наименование образца	Толщина слоя МУНТ, $\mu\text{m}$	Длительность напыления TiO <sub>x</sub> , min	Толщина слоя TiO <sub>x</sub> , nm	Облучение ионами N <sup>+</sup> , 10 min, $U = 20\text{ kV}$
МУНТ	10	—	—	—
MCNT/TiO <sub>x</sub> (10)	10	2.5	10	—
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (10)	10	2.5	10	+
MCNT/TiO <sub>x</sub> (20)	10	5	20	—
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (20)	10	5	20	+
MCNT/TiO <sub>x</sub> (30)	10	10	30	—
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (30)	10	10	30	+

в графеновую плоскость в электрически активном состоянии пиролюмина, пиридинового или графитоподобного типа [10], а также повышать электрофизические свойства оксида титана [11,12].

В настоящей работе исследуется структура, химическое состояние и электрофизические характеристики композитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ, MCNT) и оксида титана, прошедших облучение ионами азота.

## 2. Методика эксперимента

Объектом исследования в работе являются композитные материалы MCNT/TiO<sub>x</sub>. Графическая схема эксперимента по синтезу композита представлена на рис. 1. В качестве подложки использовалась ситалловая пластина размером 13 × 13 mm. На подложку методом магнетронного напыления были нанесены четыре никелевых контакта для проведения электрофизических измерений удельного сопротивления методом ван дер Пау (рис. 1). Изготовление подложек проводилось методом лазерного скрайбирования.

Для приготовления композитного материала использовались коммерческие МУНТ марки МУНТ-1 производства ИК СО РАН. Нанесение слоя МУНТ осуществлялось методом аэрозольного распыления суспензии МУНТ на разогретую до 80 °С ситалловую подложку. Для приготовления суспензии 20 mg порошка МУНТ

добавлялось в 50 ml изопропилового спирта, после чего суспензия диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 4 h.

Нанесение слоя оксида титана на поверхность слоя МУНТ осуществлялось методом магнетронного распыления титановой мишени. Процесс распыления проводился при напряжении магнетрона 450 V и токе 250 mA. Толщина напыляемого слоя оксида титана контролировалась длительностью процесса напыления. Для данного исследования были получены композиты MCNT/TiO<sub>x</sub> длительностью напыления 2.5, 5 и 10 min с толщиной слоя оксида титана 10, 15 и 20 nm соответственно.

Облучение композита MCNT/TiO<sub>x</sub> ионами азота осуществлялось на установке „Композит“ при ускоряющем напряжении 20 kV. Длительность процесса ионного облучения составляла 10 min для всех образцов. Обозначение полученных композитов и их основные характеристики представлены в табл. 1.

Исследование морфологии и структуры нанокompозитов проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM 6610-LV, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) — на микроскопе Jeol JEM 2100 и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием рамановского спектрометра Renishaw inVia Basis с длиной волны возбуждающего лазера 532 nm.

Химическое состояние поверхности композитов MCNT/TiO<sub>x</sub> исследовалось с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

на установке Surface Science Center (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался немонахроматический источник с Al-анодом с энергией фотонов, равной 1486.7 eV. Регистрация РФЭС-спектров осуществлялась в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-9}$  Torr) с использованием анализатора MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял  $\sim 3$  mm, мощность источника — 240 W. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло  $\sim 0.2$  eV, обзорных спектров —  $\sim 1.2$  eV. Количественный элементный анализ проводился по обзорным РФЭС-спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности.

Измерение удельного сопротивления нанокompозита MCNT/TiO<sub>x</sub> проводилось 4-зондовым методом ван дер Пау с применением LCR-метра Agilent E4980A. Определение значения удельного сопротивления проводилось по формуле

$$\rho = \frac{d\pi}{2\ln 2} k(R_{AD,CB} + R_{DC,BA}), \quad (1)$$

где  $d$  — толщина слоя,  $k$  — поправочный коэффициент,  $R_{AD,CB}$  и  $R_{DC,BA}$  — сопротивления между зондами. Расчет поправочного коэффициента проводился путем решения уравнения

$$\cosh \left[ \frac{R_{AD,CB}/R_{DC,BA} - 1}{R_{AD,CB}/R_{DC,BA} + 1} \cdot \frac{\ln 2}{k} \right] = \frac{1}{2} e^{\ln 2/k}. \quad (2)$$

### 3. Результаты

#### 3.1. Растровая электронная микроскопия

В настоящем исследовании формирование слоя МУНТ осуществлялось методом аэрозольного распыления суспензии МУНТ. В результате на подложке формируется слой хаотично расположенных МУНТ со множеством пересечений (рис. 2, *a* и *b*). Слой имеет развитую морфологию и пористую структуру, образованную агломератами МУНТ различного размера от 1 до 5  $\mu$ m. Образование данных агломератов, вероятно, происходит в процессе распыления суспензии. В аэрозоле присутствуют капли размером от 1  $\mu$ m. При высыхании формируется агломерат, состоящий из скопления разориентированных МУНТ. Диаметр нанотрубок в слое, согласно данным РЭМ, составляет 15–20 nm. Толщина слоя МУНТ, полученного данным способом, составляет  $\sim 10$   $\mu$ m.

Нанесение пленки оксида титана на поверхность МУНТ не приводит к существенному изменению морфологии слоя. Композит MCNT/TiO<sub>x</sub>(10) с длительностью напыления оксида титана в течение 2.5 min имеет развитую пористую структуру. Оксид титана равномерно покрывает поверхность МУНТ, формируя нитевидные структуры общей толщиной до 40–50 nm. Толщина слоя оксида титана в данном композите не превышает

10–15 nm. С увеличением длительности напыления увеличивается толщина плёнки оксида титана и, соответственно, диаметр нитевидных структур (рис. 2, *d* и *e*). Оценочная толщина напыленного слоя оксида титана, по данным РЭМ, составляет  $\sim 20$  nm для композита, полученного напылением длительностью 5 min (образец MCNT/TiO<sub>x</sub>(20)) и  $\sim 30$  nm — для композита, полученного напылением длительностью 10 min (образец MCNT/TiO<sub>x</sub>(30)).

Облучение потоком заряженных частиц приводит к генерации структурных дефектов в облучаемых материалах. В случае углеродных нанотрубок образуются разрывы и жгуты [13]. Однако в данном случае облучение композитной структуры ионами азота не приводит к существенным изменениям морфологии слоя, толщины нитевидных структур, а также образованию видимых на РЭМ-изображениях дефектов МУНТ (рис. 2, *f, g* и *h*). Тем не менее, наблюдается сглаживание границ нитевидных структур после облучения, что может быть связано с оплавлением и распылением композита MCNT/TiO<sub>x</sub> в результате ионного воздействия [14].

Исследование изменений структуры и химического состояния композита в результате облучения проводилось методами ПЭМ, КРС и РФЭС для образцов полученных напылением оксида титана длительностью 5 min (образцы MCNT/TiO<sub>x</sub>(20) и Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub>(20)).

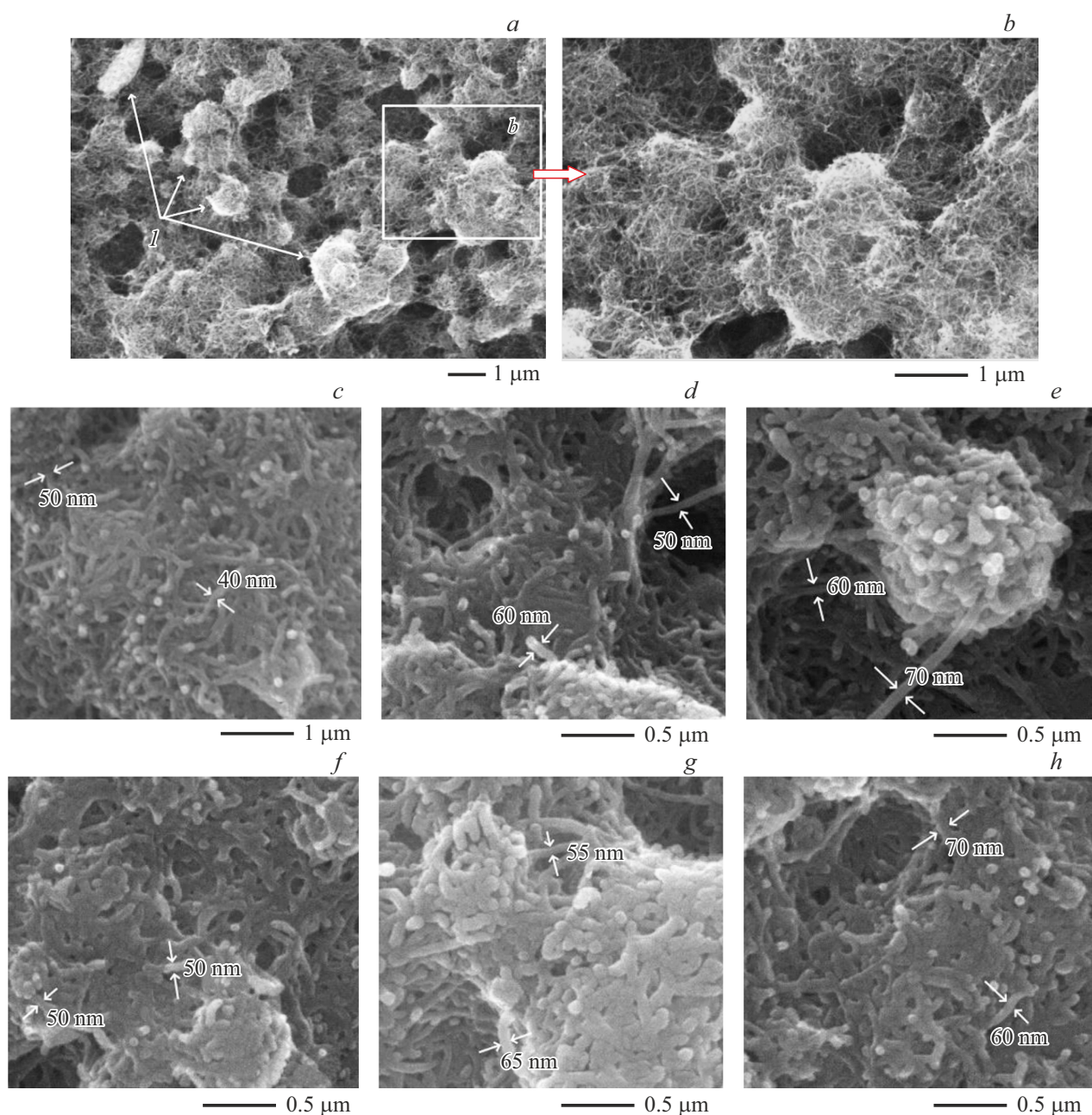
#### 3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 3, *a* и *b* представлены ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок, которые имеют многослойную структуру. Межслоевое расстояние, измеренное по ПЭМ-изображениям с применением быстрого преобразования Фурье (FFT), составило 0.35 nm, что соответствует литературным данным. Диаметр нанотрубок, по данным ПЭМ, лежит в диапазоне 5–20 nm.

Слой оксида титана в композите MCNT/TiO<sub>x</sub> покрывает поверхность нанотрубок тонким слоем неоднородной толщины (рис. 3, *c* и *d*). По данным ПЭМ, толщина напыленного слоя варьируется от 2 до 7 nm. Слой оксида титана имеет аморфную структуру с хорошо различимой границей раздела фаз в композите MCNT/TiO<sub>x</sub>. В результате ионного облучения в ряде случаев наблюдаются дефекты структуры МУНТ в виде разрывов стенки нанотрубки с удалением фрагментов графеновых слоев. После облучения композитная структура представляет собой нанотрубку, декорированную кластерами оксида титана с участками графеновых слоев, не покрытых слоем TiO<sub>x</sub>.

#### 3.3. Спектроскопия КРС

На рис. 4 представлены КРС-спектры исследуемых образцов. Все спектры содержат характерные для графитоподобных материалов полосы: D — в области 1350  $\text{cm}^{-1}$ , G — в области 1591  $\text{cm}^{-1}$ , а также полосы второго



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности образцов: *a*) МУНТ; *b*) МУНТ, фрагмент увеличен; *c*) MCNT/TiO<sub>x</sub> (10), *d*) MCNT/TiO<sub>x</sub> (20), *e*) MCNT/TiO<sub>x</sub> (30); *f*) Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub> (10), *g*) Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub> (20), *h*) Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub> (30). 1 — агломераты МУНТ.

порядка  $D + D'' \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2D \sim 2695 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D + G \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2D' \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Исходные МУНТ и композит MCNT/TiO<sub>x</sub> (рис. 4, кривые 1 и 2) характеризуются очень схожими спектрами КРС, G-полоса имеет несимметричный вид, обусловленный сигналом D'-полосы. Высокая интенсивность и разрешение полос второго порядка свидетельствует о низком уровне дефектности материалов. Анализ изменения характеристик КРС-спектров исследуемых образцов представлен в табл. 2.

Облучение ионами азота структуры MCNT/TiO<sub>x</sub> несколько изменяет вид спектра КРС. На спектре ком-

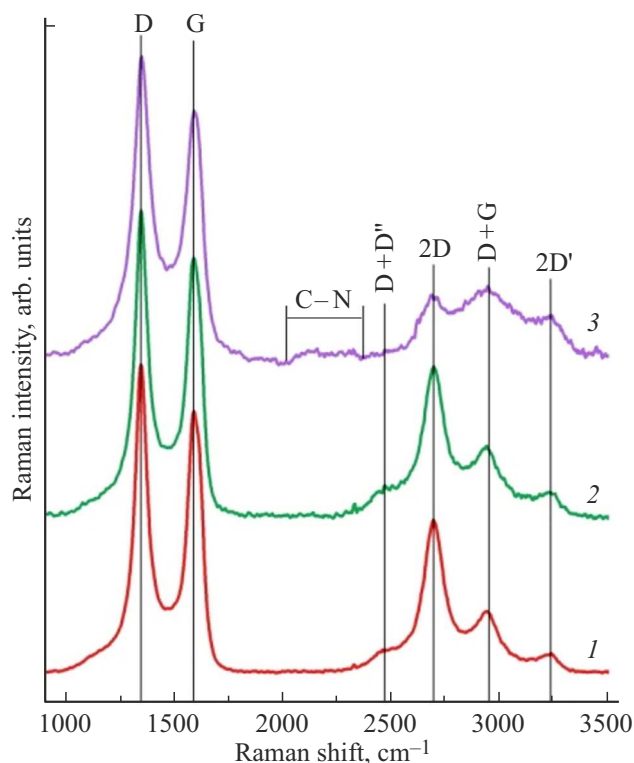
**Таблица 2.** Положение полос первого порядка спектров КРС

Образец	$D, \text{cm}^{-1}$	$G, \text{cm}^{-1}$	ID/IG
МУНТ	1350	1592	1.19
MCNT/TiO <sub>x</sub> (20)	1350	1592	1.19
Irrad. MCNT/TiO <sub>x</sub> (20)	1353	1594	1.219

позита после ионной обработки G-полоса имеет симметричную форму, что указывает на снижение интенсивности D'-полосы. Также наблюдается уменьшение



интенсивности полос второго порядка и полное отсутствие полосы  $D + D''$ . Облучение ионами азота приводит к увеличению значения относительной интенсивности  $D$ - и  $G$ -полосы ( $ID/IG$ ) с 1.19 до 1.22 (табл. 2). Этот параметр используется для определения степени дефектности графитоподобных углеродных материалов [15]. Учитывая все выше сказанное, можно сделать вывод об увеличении дефектности композита MCNT/TiO<sub>x</sub> после облучения. Также в спектре композита после облучения наблюдается слабая полоса в области 2100–2300 см<sup>-1</sup>. Данная спектральная особенность может быть связана с образованием тройной связи углерода с азотом ( $C \equiv N$ ) [16]. В тоже время авторы [17] при исследовании композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и титановых сплавов отмечали формирование широкого пика в области 2200 см<sup>-1</sup> и связывали его с наличием сложной „смешанной“ структуры, состоящей



**Рис. 4.** Спектры КРС: кривая 1 — исходные МУНТ; 2 — MCNT/TiO<sub>x</sub>(20); 3 — Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub>(20).

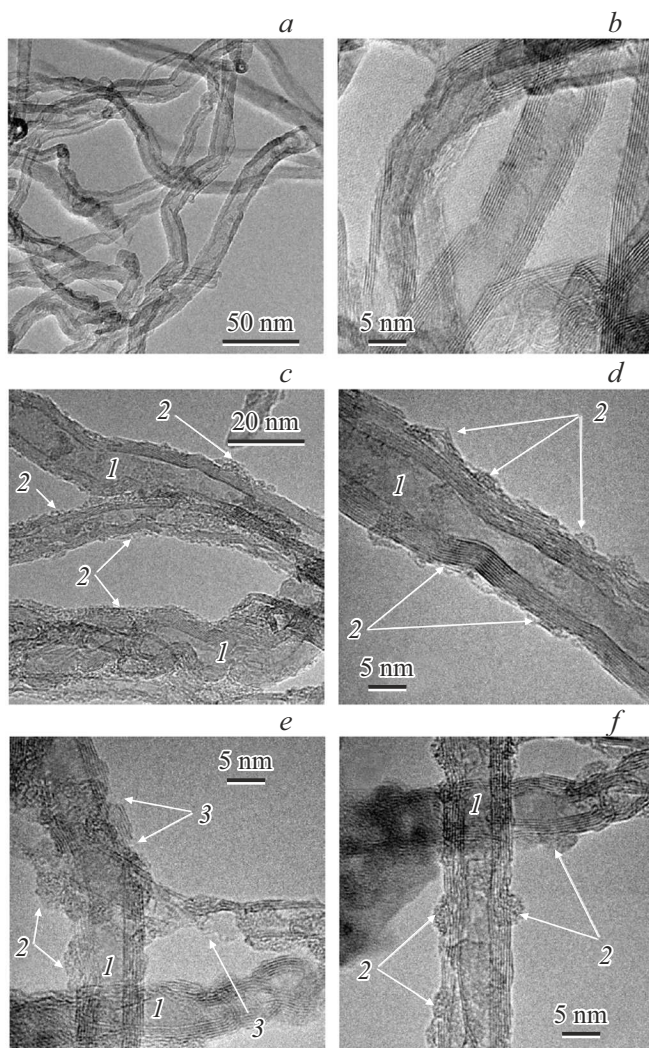
из включений углеродных наноматериалов и титановых кластеров.

### 3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

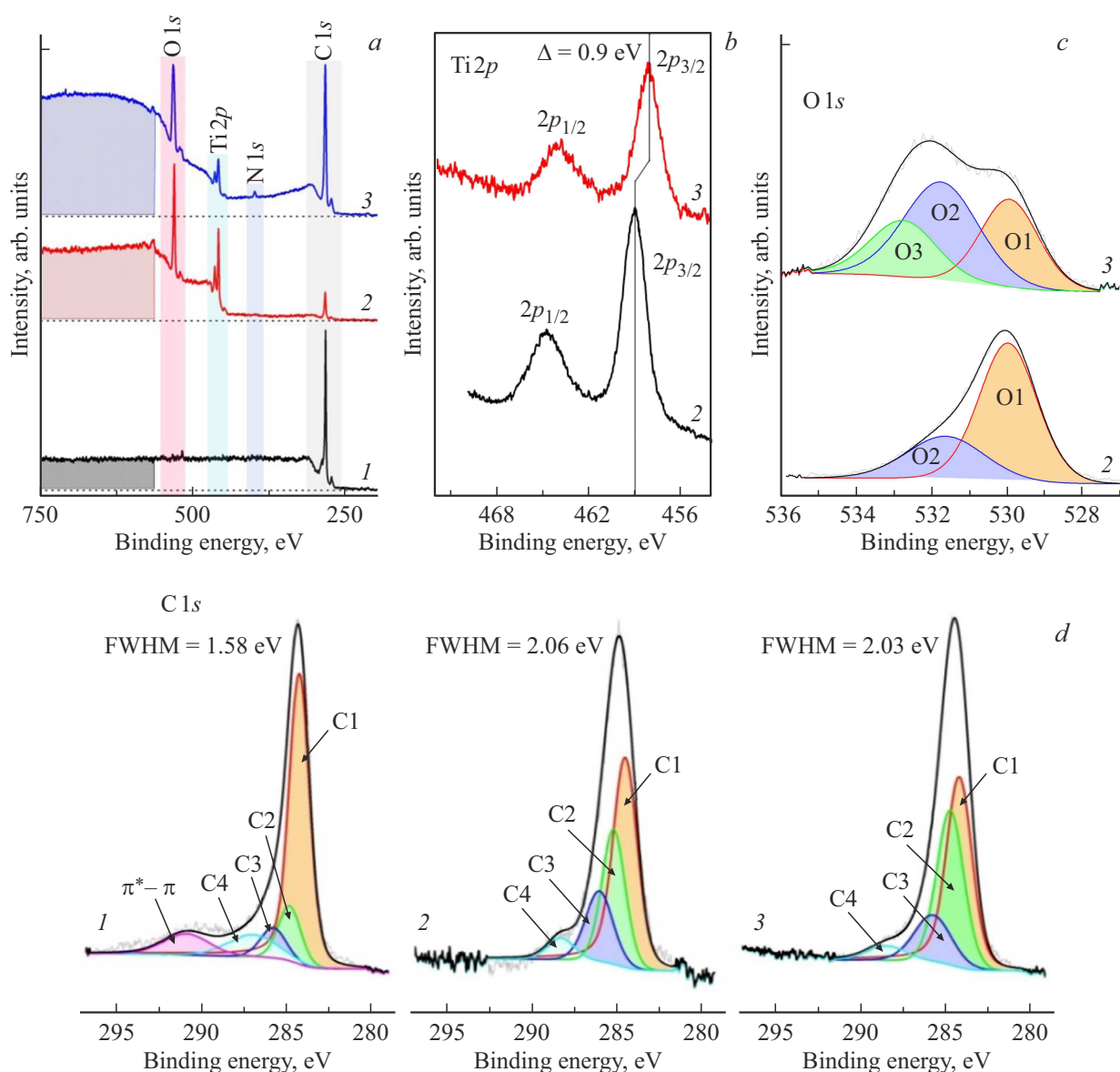
Обзорные РФЭС-спектры исследованных образцов представлены на рис. 5. В спектре слоя МУНТ до нанесения титана присутствует только фотоэлектронная линия углерода ( $C1s$ , ~ 285 eV) и слабый сигнал в области фотоэлектронной линии кислорода ( $O1s$ , ~ 529 eV) [18], что указывает на низкую дефектность структуры МУНТ. После нанесения слоя оксида титана в спектре композита снижается интенсивность линии углерода, а также в спектре отчетливо фиксируются линии титана ( $Ti2p$ , ~ 460 eV) и кислорода ( $O1s$ , ~ 529 eV) [18], что подтверждает формирование достаточно плотного слоя оксида титана. Количественный анализ, проведенный по обзорным спектрам РФЭС с применением метода коэффициентов элементной чувствительности, свидетельствует о более чем двукратном превышении концентрации кислорода над концентрацией титана (табл. 3).

Таким образом, можно предположить, что в состав композита MCNT/TiO<sub>x</sub> входит значительное количество диоксида титана. Наличие в спектре линии углерода также указывает на малую толщину пленки TiO<sub>x</sub>.

Облучение ионами азота приводит к перераспределению интенсивностей фотоэлектронных линий (рис. 5,



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения: *a* и *b*) исходные МУНТ; *c* и *d*) композит MCNT/TiO<sub>x</sub>; *e* и *f*) композит MCNT/TiO<sub>x</sub> после облучения ионами азота. 1 — МУНТ, 2 — слой TiO<sub>x</sub>, 3 — дефекты структуры МУНТ.



**Рис. 5.** РФЭС-спектры: *a*) обзорные; *b*) остовные  $Ti2p$ -спектры; *c*) остовные  $O1s$ -спектры; *d*) остовные  $C1s$ -спектры. Кривые 1 — спектры слоя МУНТ, 2 — спектры композита  $MCNT/TiO_x(20)$ , 3 — спектры композита  $Irrad.MCNT/TiO_x(20)$ .

**Таблица 3.** Количественный элементный состав композитов по данным РФЭС

Образец	Концентрация, at. %			
	[C]	[O]	[Ti]	[N]
МУНТ	98.9	1.1	—	—
$MCNT/TiO_x(20)$	34.64	44.3	21.06	—
$Irrad.MCNT/TiO_x(20)$	74.56	19.37	4.46	1.61

кривая 3). В спектре наблюдается снижение интенсивности линий кислорода  $O1s$ , титана  $Ti2p$  и увеличение интенсивности линии углерода  $C1s$ . Также в обзорном РФЭС-спектре композита  $MCNT/TiO_x$  после облуче-

ния фиксируется фотоэлектронная полоса азота ( $N1s$ ,  $\sim 399$  eV) [18]. Столь существенное изменение вида спектра композита после облучения связано с ионной модификацией поверхности образца. Ионное облучение на данных энергиях способно приводить как к распылению материалов, так и к ионному перемешиванию, имплантируя атомы, расположенные на поверхности вглубь образца [19,20]. Также на РФЭС-спектрах наблюдается существенное увеличение интенсивности фонового сигнала в диапазоне энергии 750–600 eV. Данный эффект может быть связан с увеличением дефектности и неоднородности исследуемого материала, что является следствием ионной обработки композита  $MCNT/TiO_x$  и перемешивания углеродных и металлооксидных слоев [21].

Таблица 4. Значения проводимости слоя композита MCNT/TiO<sub>x</sub> до и после облучения ионами азота

Наименование образца	$R_{AD,CB}, \Omega$	$R_{DC,BA}, \Omega$	$\rho, m\Omega \cdot m$	$G, Sm/m$
МУНТ	64.83	33.26	1.51	667.3
CNT/TiO <sub>x</sub> (10)	30.77	54.08	1.31	763.3
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (10)	23.97	70.2	1.35	735.3
CNT/TiO <sub>x</sub> (20)	87.28	105.1	3.04	328.6
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (20)	34.02	64.08	1.5	664.8
MCNT/TiO <sub>x</sub> (30)	28.14	64.82	1.39	718.6
Irrad.MCNT/TiO <sub>x</sub> (30)	80.02	106.4	2.94	340.6

На рис. 5, *b* представлены Ti2*p* РФЭС-спектры композита MCNT/TiO<sub>x</sub> до и после облучения. Спектр композита до обработки представлен двумя линиями с энергиями связей 459 и 464.8 eV, которые соответствуют электронным состояниям Ti2*p*<sub>3/2</sub> и Ti2*p*<sub>1/2</sub>. Облучение ионами азота несущественно меняет вид Ti2*p*-спектра, но при этом наблюдается сдвиг положения линий в область низких энергий на 0.9 eV. Такое смещение, вероятно, связано с формированием связей Ti–O–N в структуре TiO<sub>x</sub> после облучения и изменением степени окисления титана в композитной структуре [22,23].

РФЭС-спектр O1*s* композита MCNT/TiO<sub>x</sub> претерпевает существенные изменения после ионной обработки. В спектре композита до облучения выделяются два компонента O1 на энергии ~ 530.6 eV, соответствующей кислороду в составе химической связи с титаном (рис. 5, *c*, кривая 2), и компонент O2 на энергии ~ 532.2 eV, который зачастую связывают с различными соединениями титана, такими как Ti–O–N и Ti–OH (рис. 5, *c*, кривая 2). Поскольку в обзорном спектре отсутствует сигнал N1*s*, наиболее вероятно, что данный компонент связан с образованием связей Ti–OH. Облучение азотом приводит к уширению спектра O1*s*, снижению интенсивности компонента O1, увеличению интенсивности компонента O2, а также формированию дополнительного компонента O3 на энергии ~ 533 eV, соответствующего кислороду в составе одинарных (C–O) и двойных (C=O) связей углерода и кислорода (рис. 5, *c*, кривая 3). Учитывая присутствие азота в обзорном РФЭС-спектре и изменения в Ti2*p*-спектре композита MCNT/TiO<sub>x</sub> после облучения, увеличение интенсивности компонента O2 может быть обусловлено образованием связей Ti–O–N [23,24]. Таким образом, в результате облучения наблюдается изменение химического состояния кислорода с образованием новых соединений.

В РФЭС-спектре C1*s* образца исходных МУНТ (рис. 5, *d*, кривая 1) присутствуют компоненты, соответствующие sp<sup>2</sup>-углероду (~ 284.5 eV, C1), атомам углерода, расположенным непосредственно вблизи структурных дефектов (~ 284.9 eV, C2), углероду в составе C–O (~ 285.9 eV, C3) и C–O (~ 287.0 eV, C4) [17] связей, а также π\*–π плазмон, характерный для РФЭС-спектров атомов sp<sup>2</sup>-углерода в системах с высокой степенью графитизации.

В C1*s*-спектре композита MCNT/TiO<sub>x</sub>(20) наблюдается существенное увеличение полуширины спектра по сравнению с исходными МУНТ, а также уменьшение интенсивности компонента C1, соответствующего sp<sup>2</sup>-углероду, и увеличение интенсивности компонента C2. Это указывает на изменение структуры материала после нанесения слоя оксида титана, которое связано как с формированием композитной структуры, так и с дефектообразованием в МУНТ в процессе магнетронного напыления [25].

Анализ C1*s* РФЭС-спектра MCNT/TiO<sub>x</sub> после облучения не показал существенного изменения вида спектра (рис. 5, *d*, кривая 3). Наблюдается снижение относительной интенсивности компонента C1, соответствующего sp<sup>2</sup>-углероду, и увеличение относительных интенсивностей компонентов C2 и C3, связанных с кислородными и азотными дефектами, а также кислородосодержащими функциональными группами соответственно [18].

### 3.5. Электрофизические измерения

Результаты исследований проводимости показывают, что нанесение пленки оксида титана оказывает различное влияние на проводимость композита в зависимости от толщины пленки TiO<sub>x</sub> (табл. 4).

Как видно из результатов эксперимента, на проводимость композитной структуры оказывает влияние как толщина слоя оксида титана, так и последующая ионная обработка. Нанесение тонкого слоя оксида титана (10–15 nm) при длительности напыления 2.5 min (МУНТ/TiO<sub>x</sub>(10)) повышает проводимость слоя нанотрубок на 14 %. Слой оксида титана толщиной 20 nm, полученный напылением в течение 5 min (МУНТ/TiO<sub>x</sub>(20)), повышает проводимость на 10 %. С увеличением толщины слоя TiO<sub>x</sub> до 30 nm при длительности нанесения 10 min (МУНТ/TiO<sub>x</sub>(30)) проводимость снижается на ~ 50 % по сравнению с исходными МУНТ. Облучение ионами азота для тонких слоев оксида титана приводит к небольшому снижению проводимости композита, на ~ 12 % для композита 2.5 min напыления (Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub>(10)) и ~ 2 % для композита 5-min напыления (Irrad.MCNT/TiO<sub>x</sub>(20)). В случае композита, полученного 10-минутным напылением пленки оксида титана, после облучения наблюдается рост проводимости на ~ 4 % относительно необлученного композита.

## 4. Обсуждение

Полученные результаты показывают, что морфология поверхности композита повторяет морфологию слоя МУНТ и не меняется после облучения. Слой оксида титана равномерно покрывает поверхность МУНТ тонкой пленкой, толщина которой зависит от длительности напыления. Этот результат подтверждается данными ПЭМ. Структура пленки оксида титана является аморфной. Облучение ионами азота приводит к формированию дефектов в структуре нанотрубок и образованию кластеров  $\text{TiO}_x$  на поверхности МУНТ. При этом данные КРС-спектроскопии также указывают на то, что в результате облучения возрастает дефектность МУНТ, а также происходит встраивание азота в структуру графеновых слоев. По данным РФЭС, в результате облучения происходит образование новых химических соединений в структуре композита  $\text{MCNT/TiO}_x$  после облучения. На это указывает изменение количественного состава поверхности композита после облучения, сдвиг РФЭС-спектра  $\text{Ti}2p$  в область низких энергий и уширение спектра  $\text{O}1s$ . Таким образом, ионная обработка существенно изменяет структурные и химические свойства композита  $\text{MCNT/TiO}_x$  с образованием новых химических связей между титаном, углеродом и азотом.

Проведенные эксперименты по измерению электрической проводимости слоя композита  $\text{MCNT/TiO}_x$  показали зависимость проводимости от толщины напыляемого слоя. Интерпретация данного результата связана с морфологией слоя МУНТ, полученного методом аэрозольного напыления. Как видно из данных РЭМ, слой МУНТ представляет собой развитую поверхность со множеством пор и агломератов МУНТ различного размера. В такой структуре проводимость слоя будет обеспечиваться углеродными нанотрубками и сопротивлением контакта между ними. Нанесение тонкого слоя оксида титана повышает проводимость композитной структуры в сравнении с исходным слоем МУНТ. Вероятно, это связано с уменьшением контактного сопротивления между нанотрубками в слое. С увеличением длительности напыления проводимость композитной структуры несколько снижается. Это, вероятно, связано с образованием плотного слоя оксида титана, в результате чего формируются участки, на которых проводимость обеспечивается слоем  $\text{TiO}_x$ .

Различное изменение проводимости слоев композитов после облучения также может быть объяснено различием в толщине слоя оксида титана на поверхности нанотрубок. В случае тонкой пленки оксида титана (длительность напыления 2.5 и 5 min) облучение генерирует дефекты структуры нанотрубок, формируя крупные разрывы графеновых слоев, что негативно сказывается на проводимости МУНТ. Наличие слоя оксида титана на поверхности нанотрубок несколько снижает деструктивное влияние ионного облучения. И с увеличением длительности напыления снижение проводимости слоя менее выражено. А в случае композита, полученного

напылением длительностью 10 min, проводимость после облучения возрастает, что связано с увеличением проводимости оксида титана при легировании его азотом [11].

## 5. Заключение

Проведенные в работе исследования показали возможность формирования структур  $\text{MCNT/TiO}_x$  в виде композитных нанотрубок. Полученные композитные структуры с тонким слоем оксида титана показали повышение проводимости в сравнении с исходным слоем МУНТ. При этом толщина напыляемого слоя существенно влияет на проводимость. С увеличением толщины пленки оксида титана проводимость снижается. Облучение потоком ионов азота может быть использовано для модификации структурных и электрофизических характеристик композитных нанотрубок на всю толщину стенок. В результате облучения наблюдается встраивание азота в структуру стенок МУНТ по данным спектроскопии КРС. В свою очередь, данные РФЭС указывают на образование связи углерода и титана с кислородом и азотом.

Таким образом, модификация структур  $\text{MCNT/TiO}_x$  путем облучения ионами азота позволяет получать новые композитные наноматериалы за счет имплантации азота.

## Благодарности

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, а также оборудование Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках регионального гранта Российского научного фонда № 24-29-20110.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Waris, M.S. Chaudhary, A.H. Anwer, S. Sultana, P.P. Ingole, S.A.A. Nami, M.Z. Khan. *Energy & Fuels* **37**, 24, 19433 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03213>
- [2] G. Cho, S. Azzouzi, G. Zucchi, B. Lebental. *Sensors* **22**, 1, 218 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22010218>
- [3] S.K. Martha, S. Ghosh, V. Kiran Kumar, S. Biswas. *Meet. Abstr. MA2019-01*, 2, 141 (2019). <https://doi.org/10.1149/MA2019-01/2/141>
- [4] K.G. Matora, C.-M. Wu, G.-Y. Chen, D.-H. Kuo. *Int. J. Hydrogen Energy* **120**, 44 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.309>



- [5] G.E. Yalovega, M. Brzhezinskaya, V.O. Dmitriev, V.A. Shmatko, I.V. Ershov, A.A. Ulyankina, D.V. Chernysheva, N.V. Smirnova. *Nanomater.* **14**, 11, 947 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14110947>
- [6] A. Krishna, E.T. Gecil, L.S. Aravinda, N. Sarath Kumar, K.N. Reddy, N. Balashanmugam, M.R. Sankar. *Diamond. Related Mater.* **109**, 108029 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108029>
- [7] N. Cherenda, V.I. Shymanski, A.Y. Leivi, V.V. Uglov, A. Yalovetz, H.-W. Zhong, S.-J. Zhang, X.-Y. Le, G.E. Remnev, S.Y. Dai. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes* **26**, 1, 1 (2022). <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021042087>
- [8] A.S. Racz, P. Kun, Z. Kerner, Z. Fogarassy, M. Menyhard. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 5, 3816 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05505>
- [9] H. Khanduri, S.A. Khan, M.C. Dimri, J. Link, R. Stern, I. Sulania, D.K. Avasthi. *Physica Scripta* **96**, 10, 105806 (2021). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac119b>
- [10] V.C.A. Ficca, M. Sbroscia, E. Stellino, I. Rago, F. Goto, I. Majumdar, G. Cavoto, F. Pandolfi, A. Calloni, A. Lucotti, G. Bussetti, E. Placidi. *Adv. Funct. Mater.* **35**, 4, 2413308 (2025). <https://doi.org/10.1002/adfm.202413308>
- [11] N. Kim, M.R. Raj, G. Lee. *Nanotechnol.* **31**, 41, 415401 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9fb6>
- [12] Е.В. Князев, С.Н. Несов, В.В. Болотов, Д.В. Соколов, С.Н. Поворознюк, К.Е. Ивлев, С.А. Матюшенко, Е.В. Жижин, А.В. Королева. *ФТТ* **66**, 12, 2173 (2024).
- [13] Е.В. Князев, В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, С.Н. Поворознюк, В.Е. Кан, Д.В. Соколов. *ФТТ* **61**, 3, 564 (2019). <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.03.47252.259> [E.V. Knyazev, V.V. Bolotov, K.E. Ivlev, S.N. Povoroznyuk, V.E. Kan, D.V. Sokolov. *Phys. Solid State* **61**, 3, 433 (2019).]
- [14] X.D. Zheng, F. Ren, G.X. Cai, M.Q. Hong, X.H. Xiao, W. Wu, Y.C. Liu, W.Q. Li, J.J. Ying, C.Z. Jiang. *J. Appl. Phys.* **115**, 18, 184306 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4876120>
- [15] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi. *J. Carbon Res.* **1**, 1, 77 (2015). <https://doi.org/10.3390/c1010077>
- [16] S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne. *J. Appl. Phys.* **89**, 10, 5425 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1365076>
- [17] T. Dikova, D.P. Hashim, N. Mintcheva. *Mater.* **17**, 6, 1290 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17061290>
- [18] Table of elements. Manganese. Manganese X-ray photoelectron spectra, manganese electron configuration, and other elemental information. Internet database. Thermo Fisher Scientific. <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/manganese.html>
- [19] S. Eswara, J.-N. Audinot, B. El Adib, M. Guennou, T. Wirtz, P. Phillip. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1951 (2018). <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.186>
- [20] A. Di Crescenzo, V. Ettorre, A. Fontana. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1675 (2014). <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.178>
- [21] S. Tougaard. *Surf. Interface Anal.* **50**, 6, 657 (2018). <https://doi.org/10.1002/sia.6456>
- [22] А.К. Герасимова, В.А. Воронковский, Д.А. Калмыков, В.Ш. Алиев, В.А. Володин, М.А. Демьяненко. *Оптика и спектроскопия* **133**, 1, 57 (2025).
- [23] P.V. Orlov, D.N. Korotaev, S.N. Nesov, P.M. Korusenko, S.N. Povoroznyuk. *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condens. Matter. Interphases* **20**, 4, 630 (2018). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/638>
- [24] S. Wang, F. Wang, Z. Su, X. Wang, Y. Han, L. Zhang, J. Xiang, W. Du, N. Tang. *Catalysts* **9**, 5, 439 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9050439>
- [25] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, K.E. Ivlev. *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condens. Matter. Interphases* **20**, 2, 237 (2018). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/515>

Редактор Е.В. Толстякова