

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ОЛОВА, СФОРМИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовано влияние термических обработок в условиях сверхвысокого вакуума на структуру и химический состав композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида олова, сформированных с применением метода магнетронного распыления. Определены процессы, протекающие в композите при различных температурных режимах термической обработки. Показано, что вакуумный отжиг композита при температуре 500 °С приводит к гомогенизации состава металлооксидного компонента за счет реакции диспропорционирования оксида Sn(II) с образованием более стабильного оксида Sn(IV). При увеличении температуры вакуумного отжига до 800 °С оксид Sn(IV) восстанавливается до металлического олова при взаимодействии с углеродом. Полученные в работе результаты могут быть использованы для направленного модифицирования структуры композитов на основе наноструктурированных углеродных материалов и оксида олова.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, оксид олова, композит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, вакуумный отжиг.

Введение. Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок, покрытых сплошными слоями либо наночастицами оксида олова, показали свою перспективность в качестве материала для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров и анодов литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. В настоящее время для формирования таких композитов применяются различные физические и химические методы [3].

Зачастую формируемые композиты не обладают необходимой структурой и, следовательно, не могут обеспечивать комплекс требуемых физико-химических характеристик. Одним из методов, широко используемых для оптимизации структуры и свойств наноструктурированных материалов, является термическая обработка в различных средах. В настоящей работе исследована кинетика изменения структуры композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова (SnO_x/МУНТ), сформированного методом магнетронного распыления, в условиях термических обработок в сверхвысоком вакууме при различных температурах. Для проведения исследования применялись методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Материалы и методы. Исследуемый в настоящей работе композит SnO_x/МУНТ был сформирован на массиве МУНТ, синтезированном на подложке кремния путем пиролитического разложения смеси ацетонитрила с ферроценом в соотношении 100:1. Температура при синтезе массива МУНТ составляла 800 °С [4]. Композит SnO_x/МУНТ был сформирован на массиве МУНТ с использованием метода магнетронного распыления. В качестве мишени использовалось металлическое олово (Sn 99,9 %). Распыление мишени проводилось в плазме аргона при давлении в камере 7,5·10⁻⁶ Торр. Анализ структуры и химического состояния композита осуществлялся с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС был реализован с применением синхротронного излучения электронного накопительного кольца BESSY II (г. Берлин, Германия). При измерении спектров использовалось оборудование станции Российско-Германского канала вывода синхротронного излучения RGL-PES. Для возбуждения спектров использовано монохроматическое излучение с энергией фотонов 650 eV. Давление в аналитической камере при измерении РФЭС спектров составляло 1·10⁻¹⁰ Торр. Вакуумная термическая обработка композита проводилась в камере подготовки аналитической стан-

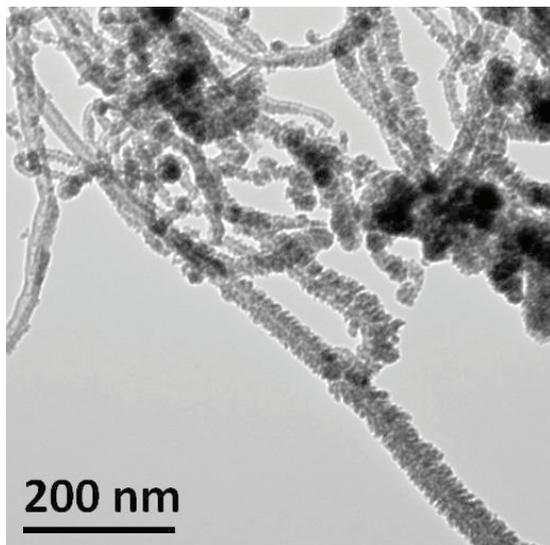


Рис. 1. ПЭМ изображение исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$

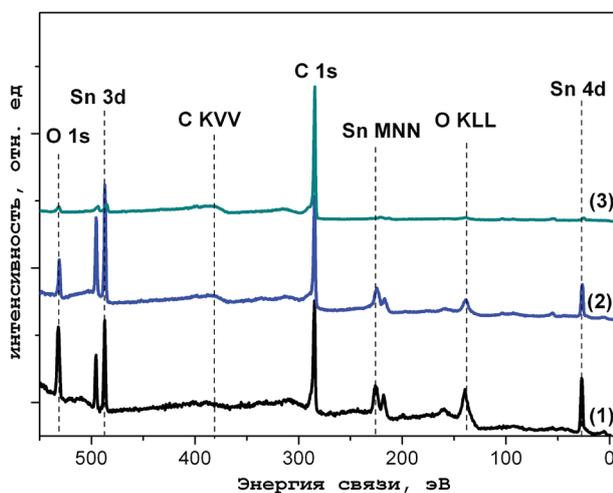


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после различных режимов вакуумного отжига: (1) — исходный; (2) — 500 °С; (3) — 800 °С

Таблица 1

Состав поверхности композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после различных режимов вакуумного отжига по данным РФЭС

Температура вакуумного отжига	Концентрация ат. %		
	[Sn]	[O]	[C]
Без отжига	4,1	23,9	72,0
500 °С	5,2	10,9	83,9
800 °С	0,6	2,9	96,5

ции RGL-PES при давлении $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Отжиг проводился последовательно, при температурах 500 °С, а затем 800 °С в течение 30 мин при каждой температуре. После термообработок образец композита без контакта с атмосферой перемещался в камеру анализа для исследования методом РФЭС. Анализ композита методом ПЭМ проводился с применением электронного микроскопа JEOL JEM 2100.

Результаты. На рис. 1 представлено ПЭМ изображение исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$. Видно, что в композите углеродные нанотрубки достаточно равномерно покрыты слоем оксида олова. Ранее с применением метода адсорбционной рентгеновской спектроскопии мы показали, что металлооксидный компонент композита является сильно дефектной по структуре смесью оксидов Sn(II) и Sn(IV) с преобладанием оксида Sn(II) [5]. Также было показано, что формирование сплошного слоя оксида олова на поверхности МУНТ обеспечивается формированием структурных дефектов и кислородсодержащих функциональных групп на внешних стенках углеродных нанотрубок в процессе формирования композита методом магнетронного распыления, которые обеспечивают ковалентное и электростатическое взаимодействие компонентов композита на межфазных интерфейсах.

На рис. 2 представлены обзорные РФЭС спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после различных режимов вакуумной термической обработки. В спектрах присутствуют фотоэлектронные линии олова (Sn 3d, Sn 4d), кислорода (O 1s) и углерода (C 1s), а также линии оже-переходов кислорода и олова (O KLL и Sn MNN, соответственно). Результаты количественного элементного анализа состава поверхности композита, проведенного по обзорным РФЭС спектрам с использованием метода коэффициентов элементной чувствительности, представлены в табл. 1. Высокая концентрация кислорода в исходном композите (табл. 1) обусловлена окислением внешних стенок МУНТ в процессе формирования композита. Вакуумный отжиг композита при температуре 500 °С приводит к значительному снижению концентрации кислорода. По-видимому, вакуумная термообработка приводит к разрушению углерод-кислородных химических связей на поверхности МУНТ. При этом отношение атомарных концентраций кислорода и олова ($[\text{O}]/[\text{Sn}] \sim 2$) позволяет говорить о преобладании оксида Sn(IV). Последующий вакуумный отжиг композита при температуре 800 °С приводит к значительному снижению концентрации олова (табл. 1). При этом достаточно высокая концентрация кислорода может указывать на повторное окисление поверхности углеродных нанотрубок на данном этапе вакуумного отжига.

На рис. 3 представлены РФЭС спектры олова (Sn $3d_{5/2}$), измеренные после различных этапов термообработки композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$. Спектр олова для исходного композита (рис. 3а) представлен широкой линией (значение полной ширины на полувысоте (ПШПВ) данной линии составляет 1,78 эВ) с максимумом на энергии связи 487,0 эВ. Положение максимума линии олова (487,0 эВ), а также высокое значение параметра ПШПВ указывает на присутствие нестехиометрического оксида SnO_x в исходном композите, который представляет собой аморфную смесь оксидов Sn(II) и Sn(IV) [5]. В РФЭС спектре Sn $3d_{5/2}$ композита после вакуумного отжига при температуре 500 °С (рис. 3б) наблюдается заметное снижение значения ПШПВ (1,26 эВ), что указывает на более однородное химическое окружение олова в составе композита. При этом положение максимума линии (487,1 эВ) соответствует оксиду Sn(IV) [6]. Известно [7], что в условиях вакуума при температурах выше 200 °С происходит диспропорционирование метастабильного оксида Sn(II) с образованием более стабильного оксида Sn(IV). Форма РФЭС спектра олова значительно изменяется после проведения

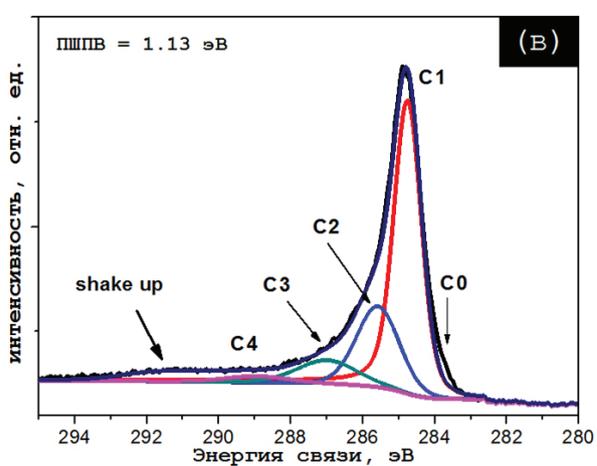
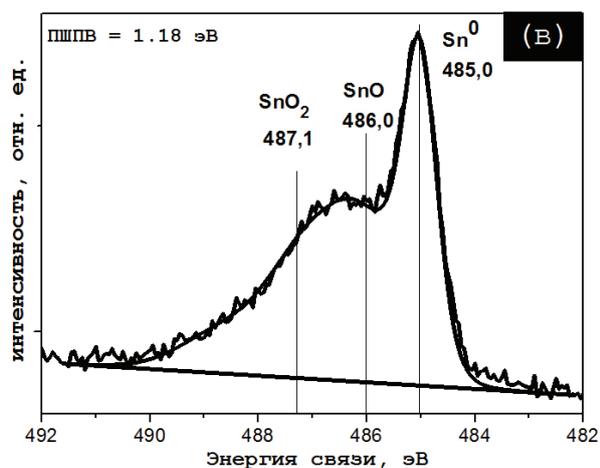
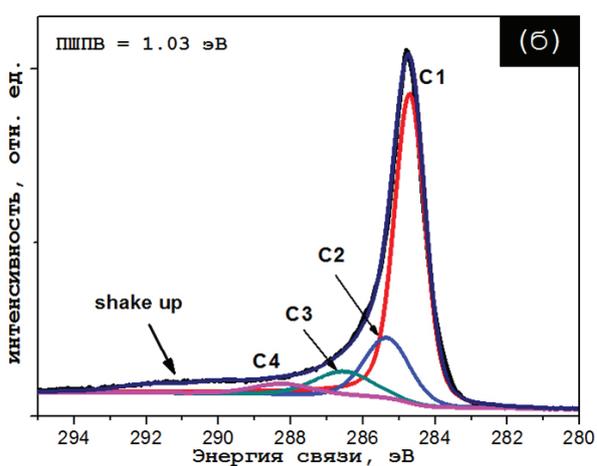
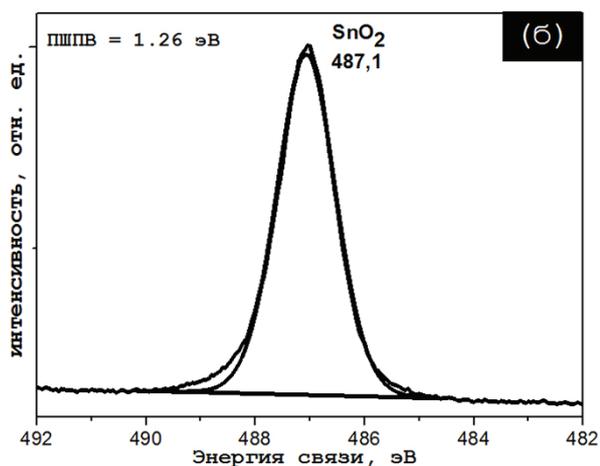
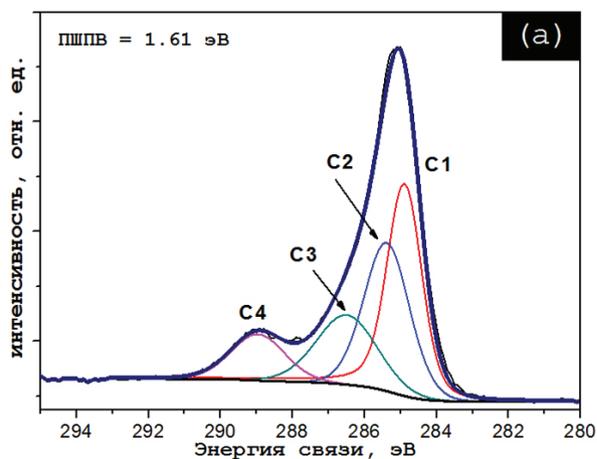
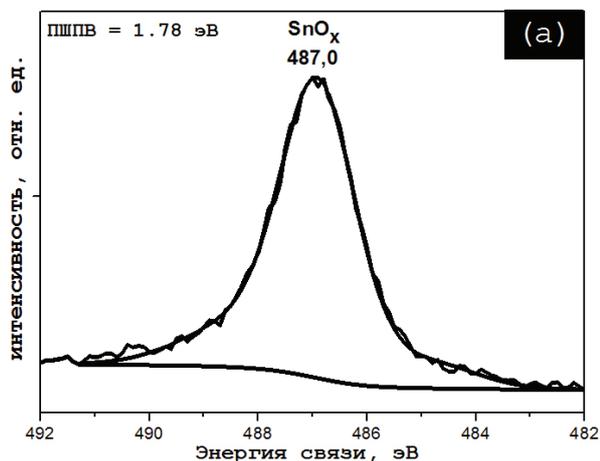


Рис. 3. РФЭС спектры олова ($\text{Sn } 3d_{5/2}$) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после различных режимов вакуумного отжига: (а) — без отжига; (б) — 500°C ; (в) — 800°C

Рис. 4. РФЭС спектры углерода ($\text{C } 1s$) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после различных режимов вакуумного отжига: (а) — без отжига; (б) — 500°C ; (в) — 800°C

последующего этапа вакуумного отжига композита при температуре 800°C (рис. 3в). Наличие узкого максимума, расположенного на энергии связи ~ 485 эВ, свидетельствует о наличии олова в металлическом состоянии ($\text{Sn}(0)$) [6]. При этом спектр имеет протяженное плечо со стороны высоких энергий связи, что указывает на присутствие оксидов $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Sn}(\text{IV})$. Формирование металлического олова свидетельствует о протекании реакции карботермического восстановления оксида олова на межфазных интерфейсах «оксид олова — поверхность МУНТ» по реакции: $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2(\uparrow)$ [8]. При этом часть формирующегося металлического олова уда-

ляется с поверхности МУНТ, поскольку температура вакуумного отжига значительно превышает температуру плавления металлического олова (табл. 1).

На рис. 4. представлены РФЭС спектры углерода ($\text{C } 1s$) композита, измеренные после различных этапов вакуумного отжига. Спектры были разложены на компоненты в соответствии с работами [9–12]. Наиболее интенсивный компонент $\text{C}1$ в углеродных спектрах отвечает sp^2 -гибридизированному углероду, который формирует каркас углеродных нанотрубок ($\text{C}=\text{C}$ связь). Компонент $\text{C}2$ отвечает структурным дефектам в стенках МУНТ ($\text{C}-\text{C}$ связь), а также атомам углерода, расположенным

Таблица 2

Результаты разложения РФЭС спектра C 1s композита SnO_x/МУНТ после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	Площадь компонента, %		
	[C1]	[C2]	[C3] + [C4]
Без отжига	39,0	30,3	30,7
500 °С	70,1	17,2	12,7
800 °С	63,2	22,0	14,8

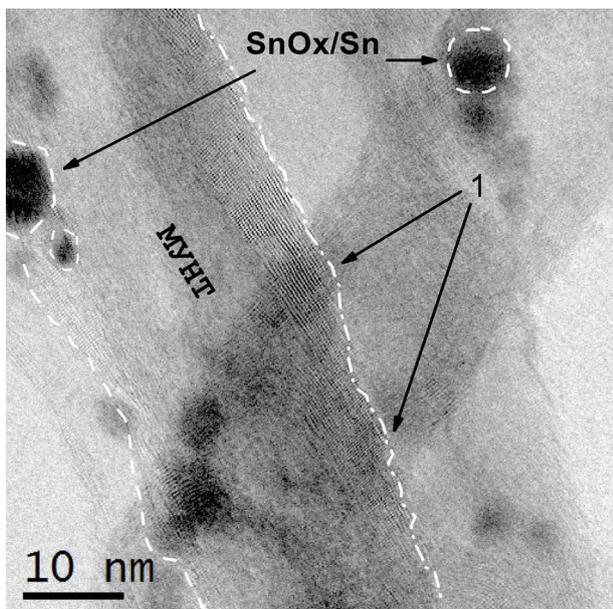


Рис. 5. ПЭМ изображение композита SnO_x/МУНТ после проведения вакуумного отжига при температуре 800 °С (1 — оборванные графеновые плоскости)

вблизи мест закрепления кислородсодержащих функциональных групп (C*-C(O)). Компоненты C3 и C4 связаны с наличием одинарных (C-O) и двойных (C=O) углерод-кислородных связей, соответственно. В табл. 2. представлены значения относительных интегральных площадей указанных компонентов спектра.

Как видно (рис. 4а и табл. 2), РФЭС спектр исходного композита обладает высокоинтенсивными компонентами, отвечающими структурным дефектам (C1) и окисленным формам углерода (C3 и C4). Наличие большого количества углерод-кислородных химических связей хорошо согласуется с результатами количественного элементного анализа композита (табл. 1). После проведения вакуумного отжига при температуре 500 °С в спектре углерода значительно понижается значение ПШПВ, а также интенсивность компонентов C2-C4 (рис. 4б и табл. 2), что указывает на снижение количества углерод-кислородных связей и увеличение степени совершенства кристаллической структуры углерода в стенках МУНТ. После проведения последующего вакуумного отжига при температуре 500 °С, напротив, наблюдается некоторое увеличение значения ПШПВ и интенсивности компонентов спектра, отвечающих структурным дефектам и углерод-кислородным химическим связям (рис. 4в и табл. 2).

Кроме этого, в РФЭС спектре углерода (рис. 4в) наблюдается наличие низкоэнергетической спектральной особенности (C0), которая, согласно [13], указывает на присутствие краевых атомов графеновых плоскостей. Совокупность данных фактов подтверждает протекание реакции карботермического восстановления оксида олова с участием атомов углерода, формирующего каркас МУНТ. В результате реакции углеродные атомы частично удаляются с поверхности МУНТ в виде газообразных оксидов углерода (CO_x↑). При этом в кристаллической решетке углерода формируются структурные дефекты вакансионного типа. Это, в свою очередь, обеспечивает наличие оборванных химических связей на поверхности МУНТ и закрепление некоторого количества газообразных оксидов углерода.

На рис. 5 представлены ПЭМ изображения композита SnO_x/МУНТ после проведения заключительной стадии вакуумного отжига (800 °С). Видно, что на поверхности МУНТ присутствуют отдельные частицы металлооксидного компонента, которые в соответствии с представленными данными РФЭС анализа содержат металлическое олово и его оксиды. При этом поверхность МУНТ содержит большое количество оборванных графеновых плоскостей, что подтверждает частичное удаление атомов углерода в результате реакции карботермического восстановления.

Заключение. В настоящей работе с применением метода ПЭМ, а также метода РФЭС, реализованного с применением синхротронного излучения, исследована структура и химическое состояние композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, сформированного с использованием метода магнетронного распыления. Проведен анализ кинетики изменения структурно-химического состояния композита в условиях термических обработок в сверхвысоком вакууме при различных температурах. Установлено, что вакуумная обработка композита при температуре 500 °С приводит к снижению количества углерод-кислородных связей в стенках МУНТ, а также гомогенизации состава оксида олова за счет диспропорционирования метастабильного оксида Sn(II) с образованием более стабильного оксида Sn(IV). Последующий вакуумный отжига композита при температуре 800 °С приводит к частичному восстановлению олова до металлического состояния за счет реакции карботермического восстановления, протекающей с участием углеродных атомов, формирующих каркас углеродных нанотрубок. Полученный в работе результат может быть использован при разработке методов модифицирования структуры и свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и оксидов металлов.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Автор благодарит младшего научного сотрудника лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН Росликова В. Е. за формирование композитов методом магнетронного распыления, а также кандидата физико-математических наук, научного сотрудника лаборатории

физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН Корусенко П. М. за помощь в получении и интерпретации экспериментальных результатов.

Библиографический список

1. Camilli L., Passacantando M. Advances on Sensors Based on Carbon Nanotubes // *Chemosensors*. 2018. Vol. 62, no. 6. P. 1–17. DOI: 10.20944/preprints201811.0262.v1.
2. Kim S. H., Lee J. Y., Yoon Y. S. Effect of composite structure on capacity instability of SnO₂-Coated multiwalled carbon nanotube composite anode // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 742. P. 542–548. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.283.
3. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 302. P. 344–367. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.038.
4. Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н. Изменение электронной структуры ориентированных многослойных углеродных нанотрубок при воздействии импульсного ионного пучка наносекундной длительности // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 93–97. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-93-97.
5. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Поворознюк С. Н., Ивлев К. Е. Структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. Т. 20, № 2. С. 237–247. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/515.
6. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В. [и др.]. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO₂ методами XANES и XPS // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, № 1. С. 145–152.
7. Giefers H., Porsch F., Wortmann G. Kinetics of the disproportionation of SnO // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 199–207. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.06.006.
8. Ma H., Teng K., Fu Y. [et al.]. Synthesis of visible-light responsive Sn-SnO₂/C photocatalyst by simple carbothermal reduction // *Energy and Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3067–3074. DOI: 10.1039/C1EE01095F.
9. Bobenko N. G., Bolotov V. V., Egorushkin V. E., Korusenko P. M., Melnikova N. V., Nesov S. N., Ponomarev A. N., Povoroznyuk S. N. Experimental and theoretical study of electronic structure of disordered MWCNTs // *Carbon*. 2019. Vol. 153. P. 40–51. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104.
10. Chua C. K., Pumera M. Renewal of sp² bonds in graphene oxides via dehydrobromination // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. P. 23227–23231. DOI: 10.1039/C2JM34358D.
11. Zhang X., Zhou J., Song H. [et al.]. «Butterfly effect» in CuO/graphene composite nanosheets: a small interfacial adjustment triggers big changes in electronic structure and Li-ion storage performance // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 17236–17244. DOI: 10.1021/am505186a.
12. Fedoseeva Yu. V., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. [et al.]. Insight into effect of water additive on carbon remaining in metal alloys after high-pressure hightemperature diamond synthesis // *Diamond and Related Materials*. 2016. Vol. 70. P. 46–51. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.09.023.
13. Усачёв Д. Ю., Фёдоров А. В., Вилков О. Ю. [и др.]. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55, № 6. С. 1231–1237.

НЕСОВ Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
 SPIN-код: 7611-7730
 AuthorID (SCOPUS): 35068425200
 ResearcherID: J-3407-2013
 Адрес для переписки: nesov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Несов С. Н. Влияние вакуумного отжига на структуру композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, сформированных с применением метода магнетронного распыления // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 89–93. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-89-93.

Статья поступила в редакцию 10.06.2020 г.
 © С. Н. Несов