

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Несов Сергей Николаевич

**АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ОЛОВА,
ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОФАЗНОГО И ИОННО-
ПЛАЗМЕННОГО МЕТОДОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Болотов Валерий Викторович

Омск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Электронная и атомная структура композитных материалов на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов.....	12
1.1 Рентгеноэлектронные методы анализа структуры и химического состояния наноструктурированного углерода и УНТ.....	12
1.1.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).....	12
1.1.2 Электронная структура УНТ по данным XPS.....	13
1.1.3 Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES).....	18
1.1.3.1 Электронная структура УНТ по данным спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES).....	19
1.2 Электронная структура оксидов олова. Анализ методами XANES и XPS...	23
1.2.1 Общие сведения о структуре оксидов олова.....	23
1.2.2 Анализ электронной структуры оксидов олова с применением метода XPS.....	26
1.2.3 Анализ структуры и химического состояния оксидов олова с применением метода XANES.....	30
1.3 Методы формирования композитов на основе наноструктурированного sp^2 -углерода и оксидов металлов.....	34
1.4 Взаимодействие оксидов металлов с наноструктурированными углеродными материалами	38
1.5 Структурные дефекты в sp^2 -гибридизированном наноструктурированном углероде. Методы формирования и влияние на химическую активность.....	41
1.6 Анализ структуры межфазных границ в композитах на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов методами XPS и XANES	45
Заключение к Главе 1	51
Глава 2. Методика эксперимента.....	53

2.1 Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ с использованием методов CVD и магнетронного распыления.....	53
2.1.1 Синтез массивов МУНТ	53
2.1.2 Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом газофазного осаждения (CVD).....	55
2.1.3 Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления.....	56
2.1.4 Функционализация поверхности МУНТ с использованием облучения ионами аргона	58
2.2 Оборудование Российско-Германского канала вывода синхротронного излучения	59
2.2.1 Методика измерения и обработки спектров XPS	61
2.2.2 Методика измерения и обработки спектров XANES	63
2.2.3 Вакуумный отжиг композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$	64
2.3. Другие методы анализа структуры и состава композитов	65
2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	65
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	65
2.3.3 Электронная оже спектроскопия (ЭОС)	66
Глава 3 Исследование атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и магнетронного распыления. Влияние термического и ионного модифицирования.....	68
3.1 Морфология, структура и состав композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$	68
3.1.1 Морфология и структура композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD, по данным СЭМ и ПЭМ	68
3.1.2 Морфология и структура композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом магнетронного распыления, по данным СЭМ и ПЭМ.....	74
3.1.3 Анализ состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ по данным электронной оже-спектроскопии.....	80

3.2 Электронная и атомная структура композитов SnO _x /МУНТ, сформированных методами CVD и магнетронного распыления, по данным XPS и XANES	84
3.2.1 Данные XANES	84
3.2.2. Данные XPS	93
3.3 Трансформация структуры композитов SnO _x /МУНТ в условиях вакуумного отжига.....	100
3.3.1 Влияние вакуумного отжига на структуру композита SnO _x /МУНТ, сформированного методом CVD	100
3.3.1.1 Данные XPS	100
3.3.1.2 Данные XANES	107
3.3.1.3 Данные ПЭМ.....	112
3.3.2 Влияние вакуумного отжига на структуру композита SnO _x /МУНТ, сформированного методом магнетронного распыления	114
3.3.2.1 Данные XPS	114
3.3.2.2 Данные XANES	125
3.3.2.3 Данные ПЭМ.....	130
3.4 Роль структурных дефектов в стенках МУНТ при формировании композитов SnO _x /МУНТ методом CVD	134
3.4.1 Структура и химическое состояние углерода в стенках МУНТ по данным XPS и XANES	135
3.4.2 Анализ электронной структуры композита SnO _x /МУНТ, сформированного методом CVD на предварительно облученных ионами аргона массивах МУНТ	141
3.4.2.1 Данные XANES	141
3.4.2.2 Данные XPS.....	144
3.4.3. Численное моделирование взаимодействия дефектной поверхности МУНТ с оксидом олова.....	149
Заключение	152
Список использованных сокращений	155
Список использованной литературы.....	156

Введение

Актуальность темы. Композиты на основе массивов УНТ, декорированных слоями либо наночастицами оксидов олова ($\text{SnO}_x/\text{УНТ}$), являются перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров и анодов литий-ионных аккумуляторов [1-10]. Высокую чувствительность газовых сенсоров, повышенную емкость и циклическую стабильность анодов, полученных на базе композитов $\text{SnO}_x/\text{УНТ}$, исследователи связывают с синергетическими эффектами, возникающими при объединении свойств наноструктурированного оксида олова и матрицы углеродных трубок, которые обладают колоссальной удельной площадью поверхности, высокими механическими и электрофизическими характеристиками [11-14].

Очевидно, что свойства формируемых композитов существенно зависят от химического состояния компонентов (оксида олова и матрицы МУНТ), а также структурно-морфологических особенностей, которые, в свою очередь, определяются методами синтеза композитного материала. Проблема формирования композитов, обладающих необходимой структурой и заданным набором физико-химических свойств тесно связана с задачами по исследованию физико-химических процессов, протекающих при синтезе, а также предварительной и последующей обработки формируемого материала. Важным также является получение детальной информации о взаимодействии внешней поверхности углеродных трубок с осажденным на неё металлооксидным компонентом, поскольку именно этим во многом определяются процессы транспорта зарядов, механические свойства и другие характеристики композитов [15-17]. Наномасштабные размеры углеродных нанотрубок и оксида металла, распределенного по их поверхности в виде слоёв или отдельных кластеров, ограничивают круг методов экспериментального анализа структуры применяемых для исследования таких композитов. Для таких целей необходимо использовать комплекс неразрушающих поверхностно-чувствительных методов анализа, дающих информацию о химическом состоянии, электронной и атомной структуре

вещества. Экспериментально исследовать кристаллическую структуру и химическое состояние компонентов композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, в том числе вблизи межфазных интерфейсов «оксид металла - УНТ», позволяет комбинация рентгеноэлектронных методов анализа, основанных на синхротронном излучении, таких как XANES и XPS, в сочетании с данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на наличие большого количества публикаций, посвященных формированию и исследованию композитов на основе УНТ и оксида олова, в литературе отсутствует систематизированное сравнительное исследование атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных с использованием газофазных и ионно-плазменных методов осаждения оксида олова на поверхность МУНТ. Существующие работы, по термическому модифицированию структуры и состава композитов на основе оксидов олова и МУНТ, как правило, ограничены температурным пределом стабильности углеродных нанотрубок ($\sim 400^\circ\text{C}$). При этом фазовые переходы и рекристаллизационные процессы в оксидах металлов зачастую протекают при более высоких температурах, что делает целесообразным анализ изменения структуры композитов в условиях вакуумных термических обработок. Имеются работы, показавшие высокую эффективность ионного облучения в качестве метода предварительной функционализации поверхности углеродных нанотрубок при формировании композитов $\text{MeO}_x/\text{МУНТ}$ [18]. Однако вопросы взаимодействия оксидов металлов с внешней поверхностью МУНТ, в зависимости от структурного и химического состояния углерода в стенках углеродных нанотрубок, остаются недостаточно изученными.

Целью настоящей работы являлось определение закономерностей формирования атомной и электронной структуры композитов на основе массивов МУНТ и оксида олова, в зависимости от метода получения, режимов вакуумной термической обработки и структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ. Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. С использованием методов газофазного осаждения (CVD – Chemical Vapor Deposition) и магнетронного распыления (MP) сформировать на массивах МУНТ композиты $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ с содержанием оксида олова, оптимальным для анализа рентгеноэлектронными методами.
2. Методами электронной микроскопии и рентгеноэлектронной спектроскопии исследовать морфологию и структурно-химическое состояние композитов, сформированных с использованием методов CVD и MP, и определить тип взаимодействия на межфазных границах полученных композитов.
3. С применением рентгеноэлектронных методов и электронной микроскопии изучить изменение структурно-химического состояния композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и MP, вследствие вакуумных термических обработок.
4. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии изучить изменение структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ вследствие облучения ионами аргона и определить влияние предварительного ионного облучения на формирование структуры межфазных интерфейсов «оксид олова – МУНТ» при получении композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD.

Научная новизна. Впервые получены следующие научные результаты:

1. Проведено сравнительное рентгеноэлектронное исследование атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных при использовании для осаждения металлоксидного компонента на поверхность МУНТ методов MP и CVD.
2. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом MP приводит к формированию структурных дефектов и окислению углерода во внешних стенках МУНТ, что в свою очередь, обеспечивает формирование гетерофазных химических связей (Sn-O-C) на межфазных интерфейсах «оксид олова - МУНТ».
3. Экспериментально показано, что механизмы процессов, протекающих при вакуумной термообработке композитов, сформированных методами CVD и MP,

определяются структурой и химическим составом оксида олова, распределенного по поверхности углеродных нанотрубок.

4. С применением рентгеноспектральных методов исследовано влияние облучения МУНТ ионами аргона на формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD. Установлено, что при осаждении оксида олова газофазным методом на поверхность МУНТ, облученных ионами аргона, взаимодействие нестехиометрического оксида олова (SnO_{2-x}) с внешними стенками углеродных трубок реализуется с участием структурных дефектов вакансионного типа, а также кислородсодержащих функциональных групп, в частности, гидроксильных и эпоксидных групп.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты исследования структуры и химического состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ в зависимости от метода формирования, предварительного и последующего модифицирования расширяют базу научной информации о наноструктурированных композитных материалах и могут быть использованы при практической разработке методов синтеза и режимов модифицирования функциональных материалов для газовой сенсорики и технологии литий-ионных батарей. В частности, результаты исследований показали, что механизмы процессов, протекающих в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ в условиях вакуумных термообработок, определяются структурой и химическим составом оксида олова и степенью дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ. Также показано, что облучение ионами аргона является эффективным методом функционализации поверхности МУНТ при формировании композитов методом CVD, способным повысить межфазную адгезию и позволяющим влиять на кристаллическую структуру и состав оксида олова в композитах.

Методология и методы исследования. Композиты $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, формировались с использованием методов МР и CVD на массивах МУНТ, полученных на пластинах кремния с поверхностным термическим оксидом (SiO_2/Si). Для изменения структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ использовалось облучение ионами аргона. Рентгеноэлектронный анализ

влияния режимов вакуумного отжига на структуру сформированных композитов проводился в одном цикле загрузки без контакта образцов с атмосферой. Для анализа структуры МУНТ и композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ использовались рентгеноэлектронные поверхностно-чувствительные методы XPS и XANES, реализованные с применением синхротронного излучения, ЭОС, а также методы электронной микроскопии: СЭМ, ПЭМ, EDX.

На защиту выносятся следующие результаты исследования:

1. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии показано, что формирование структурных дефектов и окисление углерода на внешних стенках МУНТ при получении композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом МР приводит к химическому взаимодействию нестехиометрических оксидов Sn(II) с функциональными кислородсодержащими группами.
2. Экспериментально установлено, что вакуумный отжиг композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD, приводит к рекристаллизации дефектного диоксида олова с формированием низкодефектного нанокристаллического SnO_2 . В случае вакуумного отжига композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР, изменения структуры и состава обусловлены процессами диспропорционирования и карботермического восстановления оксида олова с участием углеродных атомов МУНТ.
3. На основании данных рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что при получении композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD на МУНТ, предварительно облученных ионами аргона, взаимодействие дефектного оксида Sn(IV) с внешними стенками углеродных нанотрубок реализуется с участием гидроксильных и эпоксидных групп.

Степень достоверности полученных результатов, обеспечивается корректной постановкой цели и задач исследования, надёжной статистикой экспериментов, использованием комплекса независимых методов анализа с применением сертифицированного современного оборудования и современных концепций анализа экспериментальных данных, согласованием полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: IV и VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «СИГМА». Исследования, инновации, технологии» (Омск 2014, Омск 2016), Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск 2015), XX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ 2014» (Новосибирск 2014), Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (Гатчина 2014), Школа по подготовке молодых специалистов «Синхротронное излучение в современных технологиях» (Новосибирск 2013), XXI Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (РЭСХС-21) (Новосибирск 2013), XIV международная конференция «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск 2012), XIII международная конференция «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск 2011).

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключается в участии в определении темы работы и постановке задач исследования, подготовке образцов, проведении рентгеноэлектронных и электронно-микроскопических исследований, в том числе с применением синхротронного излучения, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, участии в написании научных трудов и статей в составе авторского коллектива, подготовке их к опубликованию.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, а также 9 работ в других научных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, библиографического списка. Содержит

179 страниц, 53 рисунка, 19 таблиц, 203 библиографические ссылки на 24 страницах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Омского филиала ИФП СО РАН (с 01.01.2013 г. Омский научный центр СО РАН), научный проект П 6.2.2. «Исследования и разработка физико-химических основ создания наноструктурированных и нанокompозитных материалов, приборных структур для интегрированных микро- и наносенсоров. Исследование физических процессов в сенсорных гетероструктурах. Создание газовых микро- и наносенсоров на основе наноструктурированных материалов», ОНЦ СО РАН, научный проект П.8.2.6. «Исследование физических процессов в сенсорных гетероструктурах и создание селективных, интегрированных микро- и наносенсоров на основе новых функциональных наноматериалов и многослойных нанокompозитов на слоях пористых сред» (2013-2016).

Результаты исследований по теме диссертационной работы были использованы при выполнении научно-исследовательских проектов РФФИ № 12-08-00533-а (2012-2014), № 15-48-04134 р_сибирь_а (2015-2017), № 15-42-04308-р_сибирь_а (2015-2017).

Глава 1. Электронная и атомная структура композитных материалов на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов

1.1 Рентгеноэлектронные методы анализа структуры и химического состояния наноструктурированного углерода и УНТ

1.1.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)

Поскольку УНТ обладают высокой удельной площадью поверхности, а многие свойства УНТ (химическая активность, сорбционная способность) определяются именно состоянием их поверхности, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) является одним из основных инструментов при исследовании электронной и локальной атомной структуры УНТ.

Основные теоретические и экспериментальные аспекты данного метода анализа достаточно подробно изложены в классических книгах [19, 20]. Данный метод основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атома при облучении вещества рентгеновским или синхротронным излучением. При выбивании электронов, энергия налетающих квантов $h\nu$ в соответствии с законом сохранения энергии расходуется на ионизацию атома и сообщение выбиваемому электрону кинетической энергии. Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \phi \quad (1.1),$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона с ядром, которая равна энергии ионизации, $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона, выбитого в результате фотоэффекта, ϕ – работа выхода спектрометра материала. Поскольку $h\nu$ и ϕ в эксперименте являются известными величинами, а $E_{\text{кин}}$ – можно измерить экспериментально, то уравнение (1.1) позволяет определить $E_{\text{св}}$. [21]

Глубина выхода фотоэлектронов существенно зависит как от химического элемента и его кристаллической структуры, так и от кинетической энергии эмитируемых фотоэлектронов и по данным [19, 20, 22, 23] лежит в пределах от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Максимальная глубина выхода

фотоэлектронов составляет порядка 5λ , где λ – длина свободного пробега фотоэлектрона. Однако основной вклад в регистрируемые экспериментальные XPS спектры дают фотоэлектроны, выходящие с глубин, не превышающих 3λ [19, 20].

В работах [22-24] рассчитаны значения длин свободного пробега для большинства химических элементов в широком диапазоне энергий (50 эВ – 30 КэВ). Показано, что при увеличении энергии квантов возбуждающего излучения значение длины свободного пробега фотоэлектронов увеличивается, следовательно, увеличивается и глубина анализа. Например, для графита в диапазоне кинетических энергий электронов 50 – 1100 эВ длина свободного пробега электрона изменяется в диапазоне 0,5 – 1,8 нм [24].

В качестве лабораторных источников возбуждения фотоэлектронов при измерении спектров XPS наиболее часто применяют рентгеновские источники с Al либо Mg антикатадами. [20] Однако, использование синхротронного излучения (СИ), обладающего яркостью в 10^{13} выше любого лабораторного рентгеновского источника, в сочетании с использованием монохроматоров позволяет расширить спектр возможностей метода XPS. Применение СИ позволяет получать высокоинтенсивные спектры как остовных так и валентных электронов, обладающие высоким энергетическим разрешением.

1.1.2 Электронная структура УНТ по данным XPS

Основной компонент УНТ – углерод имеет остовную линию в XPS спектре, формируемую электронами, выходящими с $1s$ уровня. Положение, ширина и форма спектра C $1s$ линии используется для анализа дефектности кристаллического строения УНТ, а также определения наличия на поверхности УНТ функциональных групп и установления их природы [25-27].

Поскольку стенки УНТ обладают координацией атомов, аналогичной расположению атомов в слоях графита, то в качестве эталонных спектров при их анализе методом XPS выбираются спектры графита либо высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), который в

идеальном случае содержит только трех-координированные атомы углерода с sp^2 -гибридизацией валентных электронных оболочек.

XPS спектр C1s графита представлен ассиметричной линией, уширенной со стороны высоких энергий связи, с максимумом на энергии связи 284,2 - 284,6 эВ [28, 29]. Уширение линии со стороны высоких энергий, связано с процессом нейтрализации заряда электрона в зоне проводимости в результате его взаимодействия с дыркой на остоном уровне, возникающей в процессе фотоионизации атома углерода [30]. Кроме того, XPS спектр линии остоного уровня графита обладает так называемым «shake-up» сателлитом, который присутствует в спектрах всех углеродных материалов, содержащих углеродные ароматические кольца [31-33]. Появление «shake up» сателлита связано с возбуждением электрона на более высокий свободный уровень ($\pi \rightarrow \pi^*$). Этот процесс происходит вследствие увеличения эффективного заряда ядра при удалении первичного остоного электрона при фотоэмиссии. При этом теряется часть энергии, получаемая электроном (за счет взаимодействия с потенциалом ядра) и электрон фиксируется с меньшей кинетической энергией (т.е. с большей энергией связи) [34]. Центр данного сателлита по данным [31 - 34] сдвинут в сторону высоких энергий связи относительно основного максимума на 5-6 эВ. Отметим, что в XPS спектрах монокристаллического алмаза, содержащего преимущественно sp^3 -гибридизированный углерод, данный сателлит отсутствует [28].

XPS спектры C 1s как многостенных так и одностенных УНТ имеют форму схожую со спектром графита, а именно: обладают несимметричной формой (имеют уширение со стороны высоких энергий связи), а также обладают shake up сателлитом [35 - 37]. Спектры УНТ обладают рядом определенных отличий. В первую очередь это касается ширины спектра, которая количественно характеризуется параметром FWHM (полуширина линии на полувысоте - full width at half maximum). Анализ экспериментальных результатов показывает, что FWHM C 1s линии для графита лежит в пределах $\sim 0,36 - 0,6$ эВ [26, 38 - 40]. Кривизна поверхности графитовых стенок УНТ, взаимодействие стенок в МУНТ,

наличие топологических дефектов структуры, а также химически связанных функциональных групп приводит к искажению графитового порядка и наличию определенного количества атомов углерода с sp^3 -гибридизацией валентных электронных орбиталей. Все это приводит к увеличению ширины спектра C 1s линии УНТ – значение параметра FWHM лежит в пределах $\sim 0,6 - 2$ эВ в зависимости от диаметра трубок, количества стенок, дефектности и степени их легирования [38 - 40]

Разложение экспериментальных XPS спектров УНТ на компоненты показывает, что уширение линии (относительно спектров графита) связано с наличием в спектре дополнительных высокоэнергетических компонентов [36, 40, 41]. В [42, 43] было показано, что основной вклад в XPS C 1s спектр МУНТ вносит компонент, соответствующий графитизированному углероду C=C (sp^2) с максимумом на энергии связи 284,1 эВ. Отметим, что несимметричность XPS линии C 1s графитизированного углерода, при разложении зачастую учитывают с помощью использования ассиметричной функции Дониака-Саджика [26]. Со стороны высоких энергий связи выделяют компонент, соответствующий дефектам графитовой структуры стенок МУНТ (sp^3 -гибридизированный углерод и sp^2 -гибридизированный углерод неароматических форм), максимум которого располагается на энергии связи порядка 285 – 285,5 эВ [42, 43]. На более высоких энергиях связи выделяют компоненты, соответствующие различным углерод-кислородным группам (C-O, O-C=O, C-OH, COOH) в диапазоне энергий связи 286 – 291 эВ. Положительный химический сдвиг для углерода, находящегося в связи с кислородом вызван снижением электронной плотности вблизи атомов углерода при образовании ковалентных углерод-кислородных связей [26, 42, 43].

Формирование высокоэнергетичных компонентов в XPS C 1s спектре ОУНТ после их циклического вольтометрического окисления в растворе КОН с максимумами на энергиях связи 286,1 и 287,6 эВ наблюдали в [44] Данные компоненты авторы соотнесли с наличием C-O и C=O функциональных групп на поверхности окисленных ОСУНТ соответственно. Формирование этих функциональных групп подтверждалось также анализом кислородной XPS линии

O 1s, форма которого свидетельствовала о наличии двух химически неэквивалентных состояния кислорода.

Увеличение дефектности кристаллического строения и формирование гетерополярных ковалентных связей (которое ведет искажению и нарушению графитовой структуры стенок УНТ) приводит к увеличению ширины спектров. В [45] методом XPS проведен анализ изменения электронной структуры ОСУНТ после их ковалентной функционализации фтором, а также после облучения исходных и фторированных ОСУНТ атомами аргона (1 кэВ). Облучение трубок ионами Ar^+ приводило к увеличению FWHM компонента, характеризующего sp^2 -гибридизированный углерод в C=C связях (284,5 эВ) с $\sim 0,75$ эВ до $\sim 1,42$ эВ. Кроме того, в спектре облученных ОСУНТ наблюдалось значительное увеличение компонента, соответствующего дефектам в структуре углеродных трубок (285,5 эВ) и формирование дополнительных высокоэнергетичных компонентов (286-290 эВ), соответствующих углероду в составе карбоксильных и карбонильных групп. В спектре ОСУНТ после фторирования наблюдалось формирование двух высокоинтенсивных компонентов на энергиях связи 288,5 и 285,9 эВ, соответствующих C-F группам и атомам углерода, расположенным вблизи C-F-групп (C-(C-F)). Подобные результаты наблюдались также при фторировании УНТ в работе [46].

В [47] методом XPS исследовали процесс окисления поверхности МУНТ в различных окислителях (HNO_3 , O_3 , KMnO_4). Было показано, что закрепление кислородсодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ приводит к увеличению ширины C 1s линии. Кроме того, авторы установили, что увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ приводит к ослаблению интенсивности «shake up» сателлита в XPS спектрах окисленных МУНТ. Авторы объяснили это нарушениями π -подсистемы электронов поверхностных слоев МУНТ при формировании химических углерод-кислородных связей и переходу определенного количества атомов углерода в sp^3 -гибридизированное состояние. Аналогичные изменения C 1s при окислении МУНТ в кислородной плазме наблюдались в [48,49], а также в смеси азотной и

серной кислоты [50]. Кроме значительного изменения формы C 1s спектра окисленных МУНТ авторы [49] наблюдали сдвиг основного максимума углеродной XPS линии в область высоких энергий связи. Сдвиг XPS C 1s максимума в область высоких энергий связи при формировании гетерополярных связей (C-N, C-O, C-F) и нарушении графитизации поверхностных слоев УНТ отмечался также в работах [39, 51, 52].

Рисунок 1.1 демонстрирует характерные изменения XPS C 1s спектров углеродных нанотрубок после химических и ионных обработок. Видно, что в обоих случаях наблюдается увеличение ширины линии и положительный сдвиг максимума, обусловленный увеличением дефектности кристаллической структуры МУНТ и формированием гетерополярных химических связей.

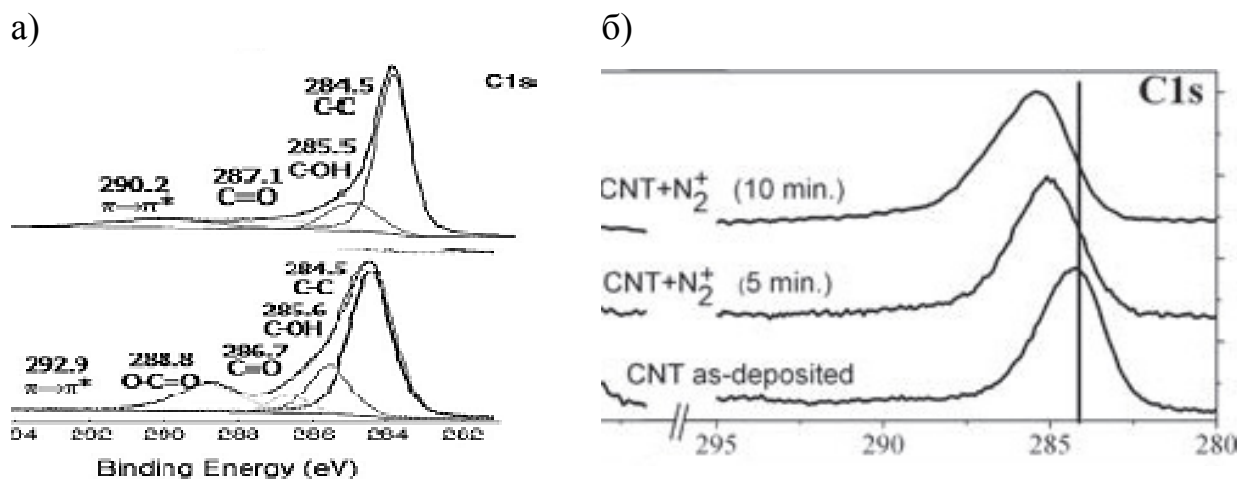


Рисунок 1.1 – (а) – XPS C 1s спектры исходных и обработанных в растворе кислот УНТ [53]. (б) – XPS C 1s спектры УНТ после бомбардировки ионами азота [54].

В [55] экспериментальными и теоретическими методами было показано, что максимальный положительный сдвиг энергии связи C 1s при окислении дефектной графеновой поверхности наблюдается при формировании C-OH и C-O-C связей вблизи вакансионных дефектов sp^2 -структуры углерода.

1.1.3 Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES)

Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) является современным методом анализа поверхности наноразмерных материалов, основанным на применении СИ. Спектроскопические методы, основанные на поглощении рентгеновского излучения веществом, иногда также называют рентгеновской абсорбционной спектроскопией. Данный метод анализа позволяет получать информацию о химическом состоянии и локальном окружении поглощающих атомов, межэлектронных корреляциях, а также плотности и симметрии незанятых электронных состояний в зоне проводимости. Теоретические основы спектроскопии рентгеновского поглощения, изложенные с применением квантово-механических подходов и принципов, подробно даны в [56, 57].

Измерение XANES спектров проводится при облучении образцов пучком монохроматического синхротронного излучения со ступенчато изменяемой энергией фотонов. Процесс поглощения рентгеновских фотонов атомами твердого тела происходит в случае, когда энергия налетающего кванта близка к энергии связи одной из внутренних оболочек атома. Если энергия фотона больше, чем энергия связи электрона с атомом, то электрон покидает атом с некоторой кинетической энергией. При энергии фотона равной энергии связи произойдет фотовозбуждение, при этом электрон перейдет в свободное состояние выше уровня Ферми, но останется связанным с атомом. Таким образом, при совпадении энергии налетающего кванта с энергией основного уровня поглощающего атома приводит к резкому росту коэффициента поглощения (край поглощения). Увеличение энергии квантов приводит к снижению коэффициента поглощения. В случае изолированного атома коэффициент поглощения уменьшается монотонно, а для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер. Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной

волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения [58, 59].

В результате поглощения рентгеновских фотонов в образце происходят процессы фотоионизации. Измеряя зависимость возникающего в образце тока от энергии налетающих фотонов, получают спектр энергетических состояний атомов определенного сорта. Основанный на этом режим измерения XANES спектров называется режимом измерения тока утечки и обладает достаточно высокой глубиной анализа ($\sim 10 - 20$ нм) [60].

Кроме того, возникающая в результате фотоионизации на внутреннем уровне дырка заполняется за малый промежуток времени за счет перехода электронов с более внешних электронных уровней. Процесс релаксации сопровождается испусканием фотона либо электрона, возникающего в результате оже-процесса [60, 61]. Измерение спектров XANES в режимах регистрации флуоресцентного выхода или в режиме регистрации оже-электронов обладают достаточно низкой глубиной анализа и обычно применяются при анализе наиболее тонких поверхностных слоев [60, 61].

1.1.3.1 Электронная структура УНТ по данным спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES)

XANES спектр К-края углерода формируется в результате переходов электронов с основного C 1s уровня углерода на незанятые π^*-2p_z и $\sigma^*-2s2p_{x,y}$ состояния зоны проводимости [62-65].

В [37, 62-65] приведены спектры XANES C К-края углерода для углеродных материалов с различной гибридизацией атомов углерода (графит (sp^2), алмаз (sp^3)), а также различных каркасных аллотропов углерода (фуллерены, ОСУНТ, МУНТ). Спектр C К-края поглощения углерода обладает сложной структурой и лежит в широком диапазоне энергий фотонов 280 – 320 эВ.

В XANES спектрах, углеродных материалов состоящих преимущественно из sp^2 -гибридизированных атомов углерода (графита, УНТ, графена и т.д.) наблюдается наличие узкого интенсивного резонанса, с максимумом на энергии

фотонов $\sim 285,3$ эВ, обусловленного переходами $C\ 1s \rightarrow \pi^*$, а также σ^* – резонанса с широким двойным максимумом на энергии фотонов ~ 292 эВ. По данным [66, 67] первый узкий максимум на энергиях фотонов 291,5 эВ, связан с взаимодействием электронно-дырочных пар (экситонов), второй широкий пик с максимумом на 292,6 эВ связан с переходами с уровня $C1s$ на σ^* -состояния зоны проводимости.

В [68,69] было продемонстрировано значительное снижение интенсивности π^* -резонанса относительно σ^* -резонанса в XANES спектрах НОРГ при изменении угла наклона образца относительно оси распространения возбуждающего излучения. При переходе к скользящим углам анализа наблюдается значительное увеличение интенсивности π^* -резонанса, так как π^* -состояния делокализованы в межслоевом пространстве структуры графита.

Тонкая структура спектра за главным краем поглощения формируется в результате многократного рассеяния электронов на соседних атомах и поэтому несет информацию о дальнем порядке кристаллической структуры анализируемых образцов. В [37, 64, 70] показано, что форма спектра углерода за краем поглощения в диапазоне энергий фотонов 300 – 315 эВ существенно зависит от гибридизации атомов углерода в анализируемых образцах. Спектр sp^2 -гибридизированного углерода имеет в указанном диапазоне два достаточно хорошо разрешенных локальных максимума (энергии фотонов ~ 303 и ~ 307 эВ). В спектрах образцов, содержащих sp^3 -гибридизированный углерод, происходит ослабление тонкой структуры спектра в данном энергетическом диапазоне и слияние указанных локальных максимумов в одну спектральную особенность.

В [37, 71] проведен сравнительный анализ спектров $C\ K$ -края поглощения НОРГ, а также нелегированных ОСУНТ и МУНТ. В спектрах УНТ наблюдалось значительное падение интенсивности π^* -резонанса относительно σ^* -резонанса. Кроме того, спектры УНТ обладают более высоким значением FWHM для π^* -резонанса относительно значения для спектра графита ($FWHM_{НОРГ} = 1,15$ эВ). Для

ОУНТ и МУНТ значение составляло 1,3 и 1,45 эВ соответственно. Увеличение ширины π^* -резонанса в спектрах нанотрубок были связаны с расщеплением π - $2p_z$ подзоны проводимости вследствие снижения локальной симметрии углеродных атомов обусловленного искривлением графеновых плоскостей стенок УНТ. Очевидно, что атомы углерода в МУНТ, (в силу большого разброса диаметра и высокой концентрации дефектов), будут обладать большей дисперсией π - $2p_z$ электронных состояний. В спектрах ОУНТ и МУНТ [37, 71] σ^* -резонанс обладал двухкомпонентной структурой, характерной для спектров НОРГ, однако, основные его особенности обладали размытой тонкой структурой. Причем наименьшие изменения тонкой структуры спектра в области σ^* -резонанса наблюдалось для спектров многостенных трубок, в силу меньшей кривизны их поверхности. Сглаживание высокоэнергетичных структурных особенностей в XANES спектрах УНТ отмечали также в работах [72-73].

В ряде работ в XANES спектрах С К-края УНТ форма двухкомпонентного σ^* -резонанса (~ 292 эВ) существенно отличается от спектров графита, что является результатом искажения структуры графитовых стенок, наличию примесных атомов и аморфных включений. Наблюдается снижение интенсивности низкоэнергетичной особенности ($\sim 291,5$ эВ) σ^* -резонанса [72-73], либо его слияние с высокоэнергетичным компонентом резонанса ($\sim 292,6$ эВ) в одну неразрешенную особенность спектра [38, 74].

Перераспределение интенсивностей $\pi^*(C=C)$ и $\sigma^*(C=C)$ -резонансов в XANES спектрах УНТ относительно спектров графита (а именно: уменьшение интенсивности π^* -резонанса) связывают с уменьшением взаимодействия π -электронов, обусловленного кривизной поверхности УНТ, а также наличием дефектов (sp^3) и аморфных включений, снижающих количество π -электронов [62,72,73]. Для XANES спектров УНТ наблюдается характерная для графита

зависимость интенсивности π^* -резонанса от угла между направлением возбуждающего излучения и поверхностью образца [75].

Соотношение интенсивностей π^* и σ^* -резонансов в XANES спектрах углеродных материалов используется для оценки количества атомов углерода, обладающих различной гибридизацией (sp^2/sp^3) [65,76]. В качестве меры количества sp^2 -гибридизированного углерода используют подынтегральную площадь π^* -резонанса в диапазоне энергий 282 – 286 эВ, для sp^3 -гибридизированного углерода выбирают определяют площадь σ^* -резонанса в диапазоне энергий 291 – 300 эВ.

В [65, 77] наблюдались дополнительные состояния в низкоэнергетической области $\pi^*(C=C)$ -резонанса. Предполагается, что наличие низкоэнергетической спектральной особенности в XANES спектрах МУНТ на энергии фотонов ~ 283 эВ связано с наличием аморфного углерода в составе sp -гибридизированных –С-С- цепочек. Однако авторы [65] отмечают, что природа данных состояний до конца не ясна.

Диапазон спектра поглощения С К-края углерода, расположенный на энергиях фотонов 286 – 291 эВ (область между $\pi^*(C=C)$ и $\sigma^*(C=C)$ -резонасами), является наиболее чувствительным к изменению химического окружения атомов углерода и наличию ковалентных гетерополярных связей на поверхности и в структуре УНТ. Формирование особенностей в указанном диапазоне XANES спектра К-края углерода для графита и УНТ в указанном энергетическом диапазоне были отнесены к межслоевым квазисвободным электронным состояниям (free-electron-like interlayer states) либо были связаны с состояниями, обладающими σ -симметрией, возникающих при формировании межслоевых связей [78, 79]. Однако, при использовании в комплексе со спектроскопией рентгеновской поглощения методов спектроскопии оптического поглощения [80], а также XPS спектроскопии валентных электронов [81], было показано, что вклад в интенсивность XANES спектра в обсуждаемом диапазоне энергии фотонов

вносят кислородсодержащие функциональные группы, адсорбированные либо химически закрепленные на поверхности УНТ.

Анализ литературных данных, посвященных исследованию углерод-кислородных химических связей в sp^2 -гибридизированном углероде (УНТ, графена, турбостратного углерода) и различных органических соединениях позволяет обобщить, что в XANES C K спектрах на энергиях фотонов $\sim 286 - 287$ эВ расположен резонанс, отвечающий π^* -состояниям углерода в составе одинарных углерод-кислородных химических связей: гидроксильных (фенольных) и эпоксидных конфигурациях [82-84]. В диапазоне энергий фотонов $\sim 288 - 289$ эВ расположен резонанс отвечающий $\pi^*(C=O)$ -состояниям в составе карбоксильных, карбонильных и кетонных групп [57, 82, 85]. На энергиях фотонов $\sim 290 - 291$ эВ выделяют $\sigma^*(C-O)$ состояния углерода в составе гидроксильных групп (C-OH), эфирно-связанных цепочек (O-C-OH), карбонатных ($-CO_3$), эпоксидных (C-O-C) групп [82, 86 - 88].

1.2 Электронная структура оксидов олова. Анализ методами XANES и XPS

1.2.1 Общие сведения о структуре оксидов олова

К настоящему моменту свойства и структура полупроводниковых оксидов олова Sn(II) Sn(IV) достаточно хорошо изучены. В зависимости от кристаллической структуры, стехиометрии состава, а также степени дефектности оксиды олова могут проявлять набор разнообразных физико-химических свойств: являться полупроводником p- или n-типа, обладать различной проводимостью и реакционной способностью [89]. Это объясняет возможность использования оксидов олова и УНТ в различных областях практического применения, зачастую требующих от материала набора противоположных физико-химических характеристик. На Рисунке 1.2 представлены модели атомной структуры кристаллических оксидов SnO и SnO₂

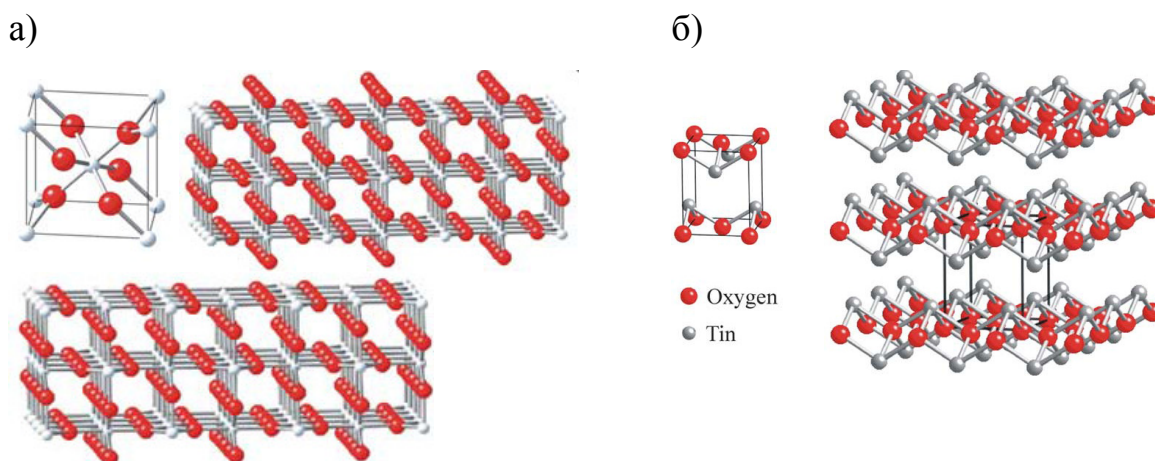
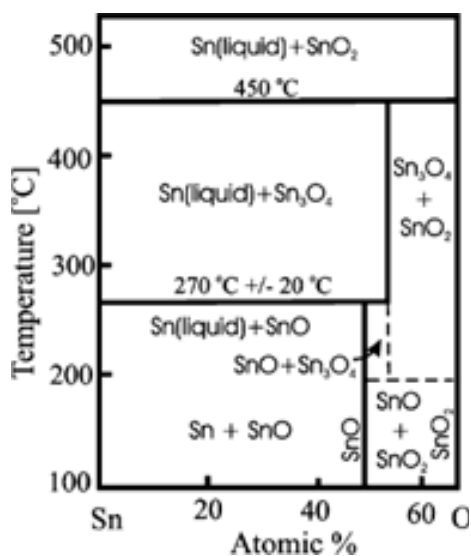


Рисунок 1.2 – Модель элементарной ячейки и кристаллических оксидов Sn:
(a) – SnO_2 , (б) – SnO [89].

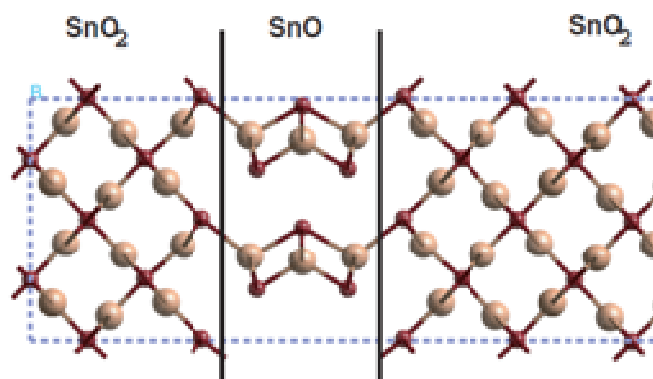
Кристаллический диоксид олова (SnO_2) является широкозонным полупроводником с n-типом проводимости, значение ширины запрещенной зоны которого лежит в диапазоне 3,6 – 4,0 эВ. Кристаллический SnO_2 широко используется в качестве базового материала для газовых сенсоров, эмиттеров, перспективен при создании устройств хранения и преобразования энергии [89]. Монооксид олова SnO является полупроводниковым оксидом с p-типом проводимости со значением ширины прямой запрещенной зоны 2,5 – 3,0 эВ и непрямой $\sim 0,7$ эВ [90]. Данный оксид получил менее широкое практическое распространение, поскольку является менее стабильным. Однако в работе показано, что SnO также как и диоксид олова, перспективен для использования в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [91]. Кроме того монооксид олова перспективен для электронных и оптоэлектронных применений, поскольку является редким примером полупроводника, в котором относительно легко реализуется биполярная проводимость [92].

Анализ диаграмм состояния в системе Sn-O [89] (Рисунок 1.3(a)), а также теоретических и экспериментальных работ [93, 94] свидетельствует о стабильности некоторых промежуточных оксидов олова Sn_3O_4 , Sn_2O_3 и т.д.

a)



б)



в)

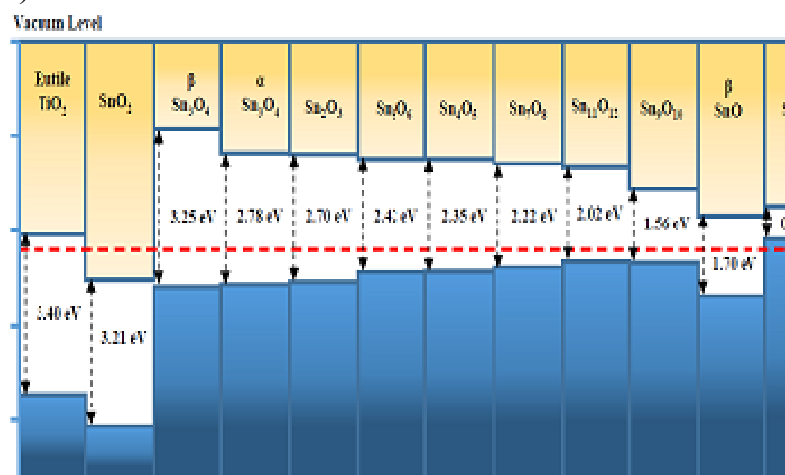


Рисунок 1.3 – (а) – Фазовая диаграмма Sn-O [89], (б) – модель структуры промежуточного оксида Sn₂O₃ [93] (в) – результаты моделирования зонной структуры промежуточных оксидов олова Sn_xO_y (0.5 < x/y < 1) [94].

Кристаллическую структуру таких оксидов рассчитывают с использованием различных моделей, чаще всего комбинирующих решетки кристаллических оксидов SnO и SnO₂ (Рисунок 1.3(б)). Теоретическое моделирование зонной структуры целого ряда промежуточных оксидов Sn_xO_y показало плавное изменение ширины запрещенной зоны при изменении состава оксида олова (Рисунок 1.3(в)) [94]. Таким образом, изменение стехиометрии состава промежуточных оксидов Sn_xO_y (например, путем термических обработок в окисляющих и инертных средах) открывает возможность направленно изменять физико-химические свойства таких оксидов.

1.2.2 Анализ электронной структуры оксидов олова с применением метода XPS

При использовании лабораторных рентгеновских источников анализ химического и структурного состояния методом XPS обычно проводят по спектрам наиболее интенсивного дублета Sn 3d. Зачастую анализируют спектры максимально интенсивной линии данного дублета Sn 3d_{5/2} [95 - 97]. Здесь, как и в случае анализа линии углерода, основными факторами являются ширина линии и форма линии, а также энергетическое положение её максимума, либо максимумов её компонентов. В силу того, что Sn обладает достаточно большим атомным радиусом, то изменение валентного состояния олова в оксиде не приводит к значительным изменениям состояния электронов на внутренних электронных оболочках. Это приводит к незначительному различию энергетического положения максимумов оксидов Sn²⁺ и Sn⁴⁺ в XPS спектрах Sn 3d. Обзор электронных баз данных (NIST, Lasurface) [98 99], содержащих информацию по положению максимума линии Sn 3d_{5/2} в XPS спектрах олова в различных зарядовых состояниях показывает существенный разброс значений. Это связано с использованием исследователями различных анализаторов, методов калибровки энергетической шкалы, а также эффектами локальной зарядки поверхности полупроводникового оксида олова. Так, для металлического олова Sn⁰ положение лежит в пределах 483,8 – 484,9 эВ. Для Sn²⁺ диапазон энергии связи составляет 485,6 – 486, 9 эВ, для Sn⁴⁺ 486,2 - 487,1 эВ. Диапазоны энергетического положения максимума Sn 3d_{5/2} для различных окисленных состояний олова (Sn²⁺ и Sn⁴⁺) существенно перекрываются и разница между их максимумами в различных источниках составляет 0,1 – 0,8 эВ. Это является основной проблемой исследователей при интерпретации экспериментальных XPS спектров Sn 3d оксидов олова неизвестного либо переменного состава.

Комплексный подход, основанный на совокупности данных XPS данных, позволяет обходить указанные выше проблемы при анализе оксидов олова. Так например, в [95] при исследовании пленок оксида олова переменного состава полученных методом лазерного осаждения использовалась совокупность данных

количественного анализа, проведённого по обзорным XPS спектрам, а также результатов разложения XPS линий кислорода и олова. Авторы показали, что в XPS Sn 3d_{5/2} спектре присутствовали 3 компонента на энергиях связи 485,0 эВ, 485,9 эВ и 486,6 эВ, отвечающих металлическому Sn, и оксидам Sn²⁺ и Sn⁴⁺ соответственно (Рисунок 1.4). При этом в XPS спектре кислорода O 1s также наблюдались компоненты отвечающие кислороду в составе различных оксидов O-Sn²⁺ (529,8 эВ) и O-Sn⁴⁺ (530,5 эВ).

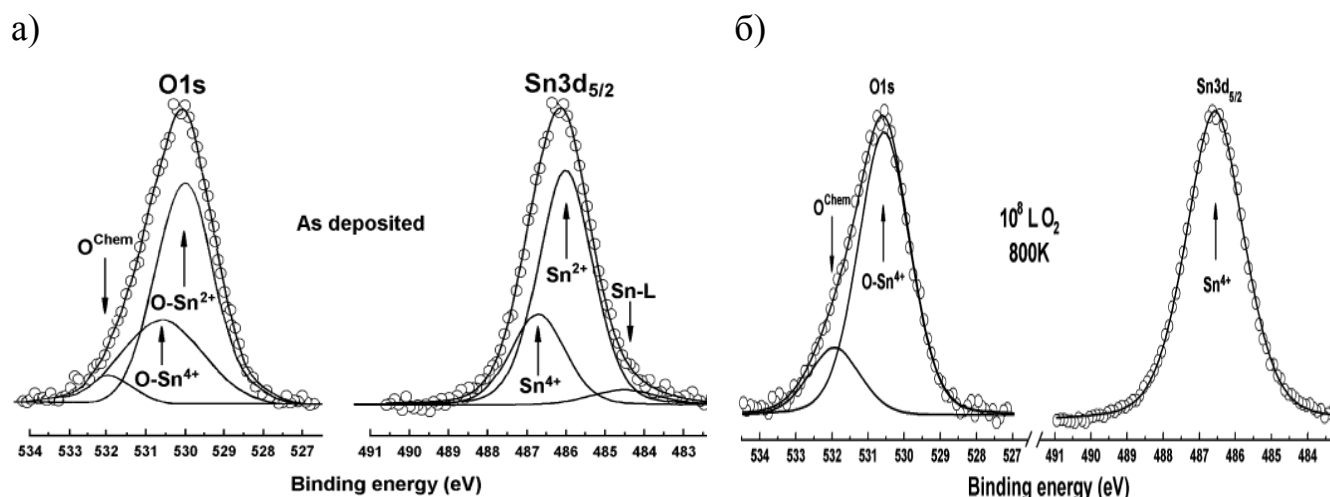


Рисунок 1.4 – XPS спектры кислорода O 1s и олова Sn 3d_{5/2}:

(а) – свежеприготовленной пленки оксида олова, (б) – после окисления при T = 800 °C [95].

После проведения отжига данной пленки в атмосфере молекулярного кислорода при температуре 500 °C в спектрах Sn 3d_{5/2} и O 1s наблюдалось снижение ширины линии и присутствие только компонентов, соответствующих диоксиду олова.

Спектры Sn 3d, измеренные с использованием монохроматизированного синхротронного излучения и высокоразрешающих детекторов позволяют проводить более подробный анализ химического состояния олова в оксидах [100, 101]. В приведённых работах было показано, что положение максимума линии для оксида Sn⁴⁺ составляет 487,1 – 487,3 эВ. Для оксидов Sn²⁺ положение максимума лежит в диапазоне 486,5 – 486,6 эВ.

Использование монохроматического синхротронного излучения позволяет получать интенсивные спектры внешних валентных и субвалентных электронных оболочек. Максимум XPS линии наиболее внешнего основного уровня Sn 4d расположен на энергии связи ~ 26 эВ и спектр данной линии зачастую регистрируется совместно со спектрами валентной зоны (Valence band (VB)). В работе [102] было показано, что исследование XPS линии основного уровня Sn 4d является более надежным методом определения химического состояния олова в оксидах. Положение максимума Sn 4d для SnO составляет 24,5 эВ, для SnO₂ – 26 эВ. Таким образом, энергетический сдвиг данной линии для Sn⁴⁺ и Sn²⁺ составляет порядка 1,5 эВ, что значительно больше, чем в случае линии Sn 3d_{5/2}.

Анализ XPS спектров валентной зоны, как метод дающий информацию о плотности занятых электронных состояний вблизи уровня Ферми, успешно применяется при исследовании оксидов олова. XPS спектры валентной зоны позволяют определять химическое окружение и зарядовое состояние олова в оксидах, а также такие важные параметры, как положение максимума потолка валентной зоны (Valence Band Maximum (VBM)). Для измерения спектров валентных электронов в качестве возбуждающего излучения применяют как рентгеновское, так и синхротронное излучение. Однако низкое сечение фотоионизации валентных уровней при возбуждении рентгеновскими квантами с высокой энергией [20] определяет преимущества синхротронных источников излучения, позволяющих использовать более низкую энергию возбуждающего излучения и регистрировать высокоинтенсивные линии в XPS спектрах валентной зоны.

Валентная зона как монооксида олова, так и диоксида олова формируется гибридизированными O 2p состояниями кислорода и Sn 5s, Sn 5p состояниями олова. Однако, в силу особенностей строения элементарных ячеек монооксида и диоксида олова, в валентной зоне Sn (IV) Sn 5s состояния в основном свободны и формируют зону проводимости. В монооксиде олова Sn (II) Sn 5s состояния заполнены и формируют часть валентной зоны. Sn 5s-состояния являются неспаренными электронами, делокализованными в межслоевом пространстве

кристаллической решётки SnO , и поэтому вносят существенный вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми [89].

В работах [103, 104] приведен анализ спектров валентной зоны тонких пленок оксида олова. Для возбуждения спектров использовалось рентгеновское излучение (Рисунок 1.5(a)).

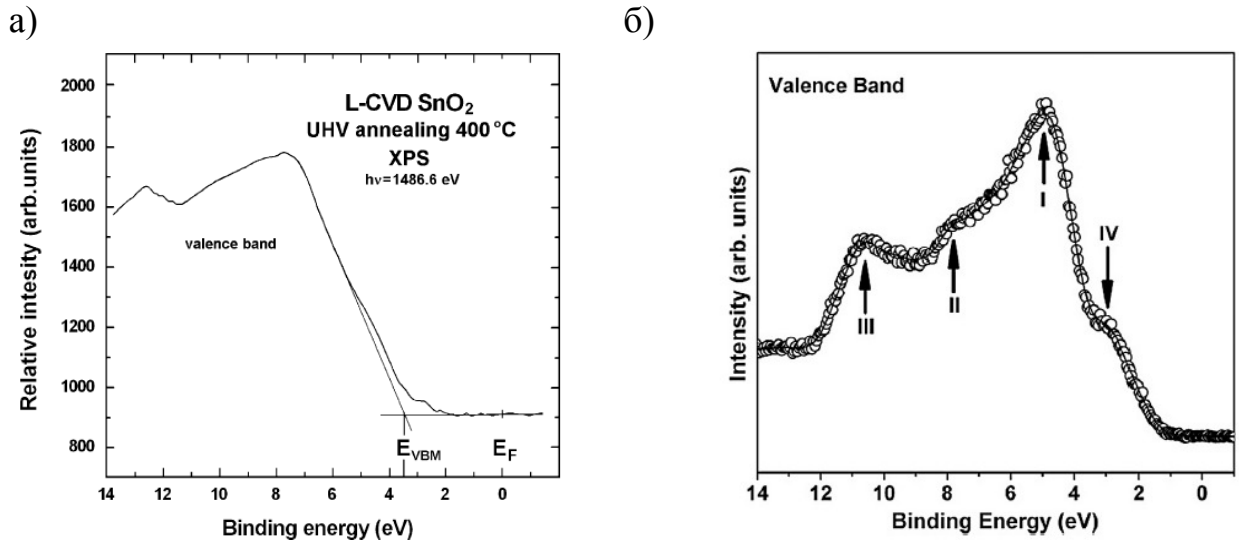


Рисунок 1.5 – XPS спектры валентной зоны плёнок SnO_2 : а) – спектр, измеренный с применением рентгеновской пушки, [103] (б) – спектр, измеренный с применением синхротронного излучения [102].

Показано, что положение VBM для образцов после длительного хранения на атмосфере, а также пленки кристаллического диоксида олова лежит на энергиях связи 3,6 эВ, что хорошо согласуется с данными о ширине запрещенной зоны для SnO_2 [89]. После ионного травления поверхности пленок оксида олова [104] наблюдалось увеличение плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми, что приводило к сдвигу положения VBM на энергии связи $\sim 2 - 2,6$ эВ. Это значение соответствует положению VBM для SnO [89]. Сдвиг положения VBM был связан с увеличением количества неспаренных Sn 5s электронов в пленке оксида олова после ионного травления, обусловленным увеличением количества структурных дефектов (кислородных вакансий) и частичным восстановлением Sn^{4+} до Sn^{2+} .

Спектры валентной зоны оксидов олова, полученные с применением синхротронного излучения, были проанализированы в [100, 102, 105]. Приведенные в этих работах спектры обладают высокой интенсивностью, что позволяет исследовать определенные особенности их тонкой структуры (Рисунок 1.5(б)). Сопоставление экспериментальных спектров валентной зоны с литературными данными по теоретическим расчетам плотности электронных состояний показывает хорошее соответствие теории с экспериментом. Высокоэнергетичная особенность экспериментального XPS спектра с центром на энергиях связи ~ 10 эВ характеризует гибридизированные Sn 5s и O 2p электронные орбитали. Наиболее интенсивная особенность спектра с энергией связи около 5 эВ соответствует O2p состояниям кислорода, спектральная особенность, расположенная в диапазоне энергий связи $\sim 6 - 8$ эВ соответствует гибридизированным Sn 5p и O2p электронным орбиталям. Низкоэнергетическую область спектра в диапазоне энергий связи $\sim 2 - 4$ эВ, связывают с заполнением Sn 5s-, либо гибридных Sn 5s-5p-состояний при наличии кислородных вакансий в матрице оксида [89, 106]. Отсутствие мостикового межслоевого кислорода в плоскости (110) в структуре SnO приводит к наличию низкоэнергетических заполненных состояний в XPS спектрах монооксида олова, а также частично восстановленного оксида SnO_{2-x} [105].

1.2.3 Анализ структуры и химического состояния оксидов олова с применением метода XANES

Применение метода спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) позволяет анализировать, как химическое состояние, так и атомную локальную структуру оксидов олова. Традиционно для анализа применялись спектры Sn K- и Sn L-краёв рентгеновского поглощения, формируемые переходами с внутренних остовных электронных оболочек (например [107]). Однако данные спектры обладают достаточно сложной для интерпретации формой, и их анализ зачастую требует дополнительной математической обработки.

Применение монохроматоров, позволяющих получать фотоны с энергией, лежащей в ультрамягком рентгеновском диапазоне, дает возможность измерения

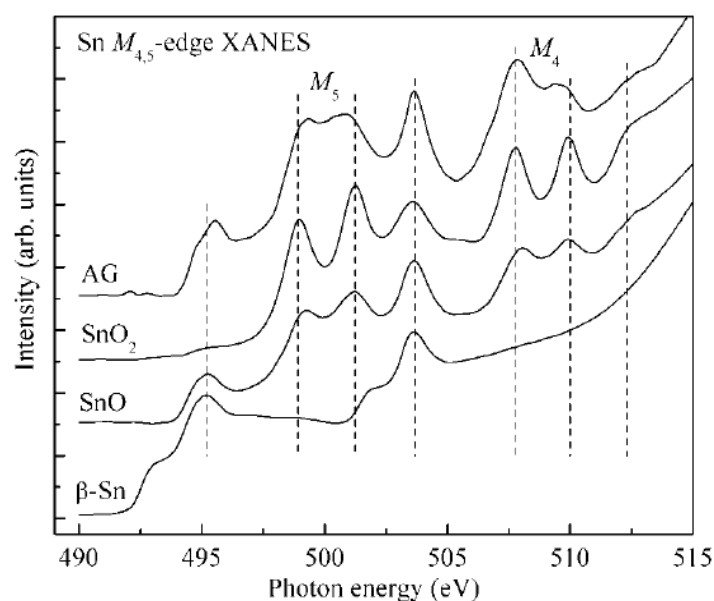
XANES спектров Sn M-края поглощения. Спектр данного края согласно дипольным правилам отбора отражает переходы с остовных 3d состояний на свободные p- и f-состояния в зоне проводимости [108, 109]. Если пренебречь взаимодействием остовой дырки и эффектами релаксации на вышележащих электронных уровнях, то можно говорить, что XANES спектр Sn M-края отражает плотность незанятых p и f состояний олова в зоне проводимости. Спин-орбитальное расщепление остовного Sn 3d уровня ($\text{Sn } 3d_{3/2}$, $\text{Sn } 3d_{5/2}$) приводит к наличию в XANES спектре олова двух краев поглощения (M_4 и M_5 -края соответственно). Энергетический зазор между положениями M_4 и M_5 -краями, обусловленный спин-орбитальным расщеплением, в спектрах XANES составляет 8,4 эВ и сохраняется для различных зарядовых состояний олова [108,109].

В работах [108,109] приведены спектры XANES Sn $M_{4,5}$ -края для кристаллических оксидов Sn(IV) и Sn(II). Спектр M_5 -края поглощения SnO_2 лежит в диапазоне энергии фотонов 488-497 эВ и обладает тремя хорошо разрешенными интенсивными резонансами. Sn M_4 -край поглощения расположен в диапазоне энергий фотонов 497-512 эВ и представлен двумя хорошо разрешенными линиями и достаточно слабой особенностью в высокоэнергетической области спектра поглощения (Рисунок 1.6(a)). В XANES спектрах Sn M_5 -края для порошка кристаллического монооксида SnO [108,109] наблюдается наличие дополнительного предкраевого резонанса, расположенного примерно на ~ 5 эВ ниже основного края поглощения (Рисунок 1.6(a)). Основной M_5 -край поглощения расположен в том же энергетическом диапазоне, что и в случае диоксида олова. Однако в спектре SnO тонкая структура основных резонансов поглощения «размыта» – низкоэнергетичные резонансы более широкие и плохо разрешаются по энергиям. Спектр Sn M_4 -края также обладает более слабой тонкой структурой, чем в случае диоксида олова.

XANES Sn M спектр наноструктурированного аэрогеля оксида олова, полученного золь-гель методом, содержащего по данным микродифракции как SnO так и SnO_2 также имеет более размытую тонкую структуру (Рисунок 1.6(a)) и интенсивный предкраевой резонанс, аналогичный присутствующему в спектре

SnO. В [108] авторы показали, что данные состояния связаны с вакансиями кислорода и с помощью теоретических расчётов показали, что они относятся к Sn 5s – состояниям. Основные резонансы в M_5 - и M_4 – краях спектра аэрогеля имеют плохое разрешение по энергиям. При этом, из представленных спектров видно (спектры SnO и AG, Рисунок 1.6(a)), что при снижении средней стехиометрии оксида олова наблюдается снижение энергетического зазора между основными резонансами поглощения в Sn M_5 - и Sn M_4 – краях, хотя авторы работы не заостряют на этом своего внимания. Похожая картина с уменьшением энергетического расщепления наблюдалась также в [110]. В спектре образца металлического β -Sn авторы наблюдали резонансы на энергиях фотонов, совпадающих с положениями для вакансионных резонансов в спектрах оксидов олова.

а)



б)

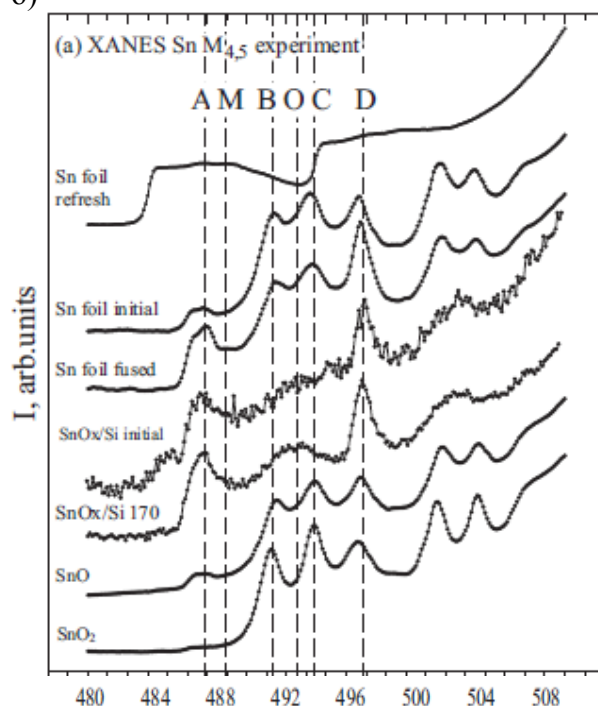


Рисунок 1.6 – XANES спектры Sn и его оксидов с различной структурой и составом: (а) – спектры из работы [109], (б) – спектры из работы [113].

Исследования XANES спектров высокодефектных оксидов олова, а также наноструктурированных оксидов олова, обладающих высокой площадью поверхности, убедительно показали прямую связь предкраевых резонансов, в спектрах поглощения Sn M_5 и Sn M_4 , с дефектами кристаллической структуры -

вакансиями кислорода в структуре оксида. Поэтому данные предкраевые резонансы иногда называют «вакансионными».

Структура спектра основных резонансов поглощения в спектрах XANES Sn M_5 и Sn M_4 существенно зависит от стехиометрии и локального порядка в объеме оксида [108, 109, 111, 112]. В ряде работ [111 - 113] приводятся XANES спектры кристаллических оксидов SnO и SnO₂, аналогичные спектрам кристаллических оксидов представленным в [108, 109]. Однако в [111 - 113] положение основных резонансов поглощения для металлического β -Sn в отличие от [108, 109] расположены примерно на 4 эВ ниже, вакансионного максимума в спектрах оксидов олова (Рисунок 1.6(б)). Кроме того в [112] энергетическое положение максимума β -Sn было подтверждено теоретическим моделированием спектров поглощения.

В [111 - 113] проведено экспериментальное и теоретическое исследование исходных и термически окисленных пленок SnO_x, полученных методом магнетронного распыления. Было показано, что в составе таких пленок присутствуют как оксиды SnO и SnO₂ так и олово в металлическом состоянии. При этом спектры обладали высокоинтенсивными «вакансионными» линиями на энергиях фотонов ~487 эВ и ~495 эВ (см. Рисунок 1.6(б)). Основные резонансы поглощения в спектрах магнетронных пленок SnO_x, характеризующие объёмные Sn-O связи в M_5 и M_4 -краях, в спектрах плёнок полученных магнетронным распылением, не разрешаются и представлены широкими полосами максимумами на энергиях фотонов ~491 эВ и 501 эВ соответственно. В [114] наблюдали аналогичную форму XANES спектра Sn M -края при исследовании пленок кристаллического SnO₂ после бомбардировки тяжелыми многозарядными ионами Au⁸⁺. Слияние основных резонансов поглощения в общие широкие особенности были связаны с наличием большого количества нескоординированных атомов олова, высокой концентрацией кислородных вакансий и отсутствием дальнего порядка в структуре облученной пленки оксида олова. Аморфизация кристаллической структуры пленки оксида олова подтверждалась данными рентгеновской дифракции.

1.3 Методы формирования композитов на основе наноструктурированного sp^2 -углерода и оксидов металлов

Для формирования композитов на основе УНТ и оксидов различных металлов в настоящее время успешно используются обширный набор как физических, так и химических методов декорирования поверхности УНТ наночастицами либо слоями металлов и их оксидов. Большинство методов (в особенности химические методы) получения таких композитов являются многостадийными, начальным этапом которых является предварительная функционализация поверхности УНТ. Функционализация используется для закрепления наночастиц оксидов, их равномерного, или наоборот, анизотропного распределения по поверхности трубок, улучшения адгезии покрытий либо слоев на поверхности УНТ. Вид функционализации определяет характер взаимодействия осаждаемого металлоксидного компонента с каркасом УНТ [16, 115]. Все химические методы условно можно разбить на 2 категории: методы присоединения наночастиц оксидов металлов к УНТ (Ex-situ методы) и методы роста наночастиц оксидов либо покрытий из них непосредственно на поверхности УНТ (In situ методы) [16].

Ex-situ методы формирования композитов MeO_x /УНТ основаны на присоединении наночастиц металла к каркасу УНТ через определенные связующие агенты, путем Ван-дер-Ваальсова, ковалентного или электростатического, а также π - π взаимодействия [116]. Эти методы реализуются в основном с использованием подходов химического гидролиза («мокрая химия»). В эту категорию можно отнести методы, основанные на золь-гель процессах, реакциях гидротермального разложения, атомно-слоевое осаждение вымачивании УНТ в растворах прекурсоров оксидов металлов с последующей термической или химической обработкой и т.д, которые подробно рассмотрены в обзорных работах и научных статьях [16, 115, 116, 117] Данные подходы требуют проведения предварительной функционализации УНТ либо наночастиц оксидов металлов (либо того и другого).

Предварительная функционализация играет ключевую роль в процессах осаждения и закрепления частиц оксидов металлов на внешних стенках углеродных нанотрубок. Проведение функционализации повышает поверхностную энергию УНТ и формирует активные состояния на внешних стенках углеродных трубок [116]. Для этих целей используют различные методы – от механических до химических. Для механического модифицирования применяются ультразвуковая обработка, размельчение УНТ в мельницах и т.д.

В качестве химических методов модифицирования применяются обработки в различных окислительных и других агрессивных средах [115, 116, 117]. При этом в результате химических реакций на поверхности УНТ закрепляются различные углерод-кислородные функциональные группы: гидроксильные, фенольные, спиртовые (C-OH), карбоксильные, карбонильные, кетонные, лактонные (C=O, COOH), эфирные, эпоксидные (C-O-C, C-O, O-C=O, O-C-O) и др. [115, 116, 118]. Данный вид функционализации углеродных материалов и УНТ носит название ковалентной функционализации и имеет ряд преимуществ в виде повышения сродства поверхностных стенок МУНТ к металлическим и оксидным наночастицам. Привитые функциональные группы могут легко замещаться другими группами либо более сложными комплексами [16, 115, 116].

Однако, несмотря на определенные преимущества ковалентной функционализации поверхности УНТ данный метод имеет два существенных недостатка. Во-первых, это повреждение структуры боковых стенок углеродных трубок вносимыми в процессе модифицирования дефектами, что может отрицательно сказываться на механических свойствах УНТ. Кроме того, изменение гибридизации поверхностных атомов ($sp^2 \rightarrow sp^3$) приводит к нарушению транспортных свойств УНТ: происходит снижение тепло- и электропроводности. Во-вторых, используемые в данных методах концентрированные кислоты и окислители являются весьма токсичными и опасными веществами. Эти недостатки привели к развитию методов нековалентной или, так называемой «физической», функционализации

поверхности МУНТ. К таким методам относят так называемый π - π staking основанный на присоединении ароматических углеродных соединений к каркасу УНТ за счет взаимодействия π -электронов. К нековалентным методам функционализации УНТ относят так же все методы, основанные на Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии, физической адсорбции, электростатическом и диполь-дипольном взаимодействии [16, 115 - 117].

Основным преимуществом Ex-situ методов является возможность использования подготовленных наночастиц оксидов металла с заранее оптимизированными структурой формой и размерами. Недостатком данных методов является необходимость химического модифицирования металлоксидных частиц и УНТ, что приводит к изменению их физико-химических характеристик [16, 115-117].

В In-situ методах формирования композитов $\text{MeO}_x/\text{УНТ}$ формирование наночастиц или покрытий из оксидов или гидроксидов металлов происходит непосредственно на поверхности УНТ, причем зачастую без предварительной химической функционализации поверхности УНТ. Основным преимуществом данных методов является возможность осаждения металлоксидного компонента как в виде сплошной аморфной пленки, так и в виде дискретных наноразмерных частиц, в зависимости от выбора методов и режимов синтеза. При использовании данных методов синтеза композитов один компонент (УНТ) «контролирует» формирование другого компонента композита (оксида металла) с точки зрения линейных размеров, кристаллической структуры и особенно морфологии [116, 119]. При этом УНТ могут выступать в качестве стабилизатора неравновесных нестехиометрических фаз металлоксидного компонента, либо наоборот, препятствовать процессам кристаллизации оксида. С другой стороны процессы осаждения металлоксидного компонента также изменяют структуру МУНТ, что, безусловно, влияет на их физико-химические характеристики.

К данной категории (In-situ) методов формирования композитов относятся методы газофазного осаждения (CVD), а также физические (ионно-плазменные)

методы осаждения: лазерная абляция, термическое испарение, электронно-лучевое осаждение, магнетронное распыление [116, 120].

При формировании композитов с использованием метода CVD применяют термическое разложение различных металлосодержащих прекурсоров [121, 122]. В работе [121] при формировании композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD применяли термическое разложение 2-этилгексоната Sn(II) ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$). Авторы добились равномерного распределения частиц оксида олова по поверхности МУНТ и показали возможность управления химического состояния металлоксидного компонента атмосферой и температурой термообработки формируемых композитов.

Ионно-плазменные методы осаждения металлов и оксидов также успешно применяются при формировании композитов $\text{MeO}_x/\text{УНТ}$. Метод лазерной абляции применяется для декорирования поверхности УНТ частицами и слоями металлов и их оксидов [123, 124]. В работе [124] с применением импульсного лазерного пучка на поверхности УНТ были сформированы высокопористые и достаточно сплошные слои SnO_2 . Авторы показали возможность варьирования структуры и морфологии получаемого композитного материала.

С применением метода магнетронного распыления были сформированы композиты на основе УНТ и различных металлов и их оксидов [125, 126]. Было показано, что варьирование режимов магнетронного распыления (давления и состава рабочего газа, значения тока и т.д.) позволяет варьировать как морфологию, так и состав осаждаемого металлоксидного компонента.

Поскольку магнетронное распыление является одним из методов формирования композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, исследуемых в экспериментальной главе, рассмотрим данный метод несколько подробнее. Данный метод основан на технологии катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в скрещенных магнитных и электрических полях. Основные принципы и детали данного метода формирования тонких пленочных покрытий описаны в [127 - 129].

В указанных ранее работах [125, 126] методами ПЭМ и СЭМ композиты $\text{MeO}_x/\text{УНТ}$, сформированные с применением метода магнетронного распыления, представляли собой УНТ, покрытые металлоксидным компонентом в виде сплошных слоёв на достаточно протяженных участках. Данный факт свидетельствует о достаточно высокой адгезии металлов и их оксидов к поверхности УНТ при осаждении методом магнетронного распыления. Хотя известно, что бездефектная поверхность УНТ является химически инертной и обладает плохой смачиваемостью к металлам и их оксидам.

Энергия атомов металлов либо их оксидов, осаждаемых на подложку в процессе магнетронного распыления, лежит в диапазоне 3 – 10 эВ, а по некоторым данным может достигать ~ 30 эВ [125, 127 - 129]. Процесс термализации данных атомов при достижении подложки может приводить к формированию структурных дефектов, а также образованию химических соединений, что приводит к повышению адгезии осаждаемых частиц к подложке. Кроме того, в [127 - 129] показано, что подложка в процессе ионного распыления подвергается значительному воздействию упруго отраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Их энергия составляет несколько десятков электрон-вольт (может доходить до ~ 100 эВ), а доля таких атомов и ионов может достигать $\sim 20\%$ от всех атомов, попадающих на мишень. Указанные эффекты приводят к значительной термодинамической неравновесности процессов осаждения, в результате чего формируемые слои оксидов металлов обладают дефектной структурой и неоднородным химическим составом [113]. В композитах $\text{MeO}_x/\text{УНТ}$, сформированных методом магнетронного распыления, оптимизации структуры и состава зачастую достигают с применением термических обработок.

1.4 Взаимодействие оксидов металлов с наноструктурированными углеродными материалами

В последнее время при исследовании композитов на основе наноструктурированного sp^2 углерода (графена, УНТ и т.д.) и различных металлов и их оксидов всё чаще признается фундаментальная важность физико-химического взаимодействия на межфазных границах таких гетерогенных

материалов. Понимание особенностей межфазного взаимодействия открывает путь к возможности формирования материалов с заданными структурно-морфологическими особенностями и физико-химическими характеристиками.

В [130] при рассмотрении межфазных процессов для гетерогенных систем на основе графитизированного углерода и металлических либо оксидных наночастиц были выделены четыре основных типа возможного межфазного взаимодействия в таких системах (Рисунок 1.7).

Взаимодействие наночастицы оксида с бездефектной графеновой поверхностью определяется непосредственным физическим контактом (Рисунок 1.7(a)). Данный тип межфазного взаимодействия обычно реализуется при формировании наночастиц либо слоев оксида металла непосредственно на графитизированном углероде (УНТ, графене и т.д) без применения каких либо окислителей или поверхностно-активных агентов. Сюда можно отнести методы гальванического или электролитического осаждения, осаждение из паро-газовой фазы и другие методы, не использующие химические растворители [130].

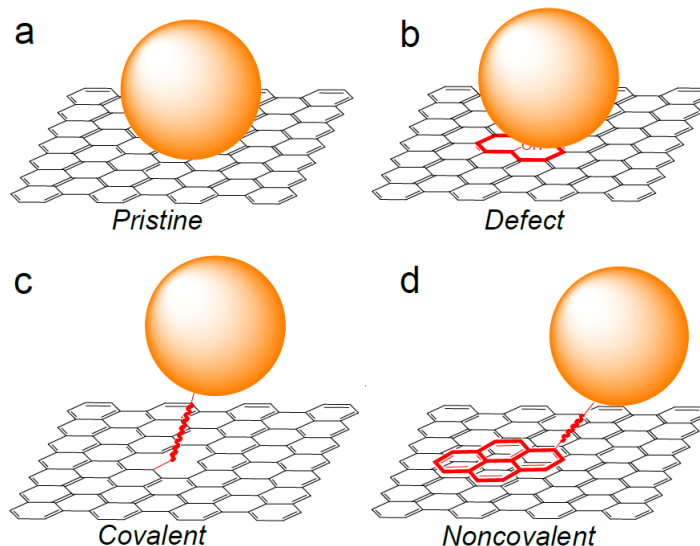


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение возможных типов межфазного взаимодействия наночастицы с графеновой плоскостью: (a) – физический контакт бездефектной поверхности с наночастицей, (b) – наночастица, закрепленная на дефекте графеновой плоскости, (c) – ковалентное связывание (d) - нековалентное закрепление (электростатическое или Ван-дер-ваальсово взаимодействие) [130].

Тип межфазного взаимодействия, приведенный на Рисунках 1.7(b,c), реализуется при синтезе композитных материалов с использованием предварительной ковалентной функционализации поверхности наноструктурированного углерода. Наличие структурных дефектов и химически связанных функциональных групп в поверхностных слоях УНТ приводит к более сильному по своей природе взаимодействию графеновой плоскости с осаждаемыми оксидными наночастицами. Для предварительной функционализации УНТ или других видов наноструктурированного sp^2 -гибридизированного углерода используются методы обработки в различных окислителях, рассмотренные выше.

Данный тип межфазного взаимодействия реализуется, например, при формировании композитов методом химического жидкофазного осаждения предварительно сформированных наночастиц металлов и их оксидов. При использовании таких методов синтеза композитов существует возможность осаждения наночастиц с контролируемым размером, формой и структурой, поскольку методы получения наночастиц оксидов металлов к настоящему моменту развиты достаточно хорошо [130, 131]. Активными центрами такого типа межфазного взаимодействия являются различные кислородсодержащие функциональные группы: гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы [130, 132], а также структурные дефекты графеновых плоскостей – негексагональные углеродные кольца, краевые атомы, вакансии и более крупные вакансионные кластеры [130, 133].

Последний тип межфазного взаимодействия носит «квази-бездефектную» природу (Рисунок 1.7(d)). В методах синтеза композитных материалов, использующих данный подход, поверхность УНТ либо графена взаимодействует с наночастицами оксидов металлов с помощью связующих химических агентов (чаще всего органических). При этом тип взаимодействия непосредственно между поверхностью графитизированного углерода и органическим агентом носит нековалентный характер. При взаимодействии структура стенок УНТ сохраняется практически неизменной. Небольшие изменения атомной и электронной

структуры sp^2 -гибридизированного углерода могут наблюдаться только в области непосредственного контакта с частицей металла или оксида. На практике такой вид взаимодействия реализуется, например, при формировании композитов с использованием гидрофобного взаимодействия поверхностно активных агентов, закрепленных к наночастицам, с поверхностью графитизированного углерода [130, 134], а также с помощью так называемого π - π -стэкинга [130]. Композиты с нековалентным типом межфазного взаимодействия, безусловно, будут обладать более низкой механической устойчивостью. Однако при этом сохраняются уникальные оптические, электрические и другие свойства графитизированного углерода. Это является основным несомненным преимуществом таких подходов при формировании композитных материалов. В [135] было показано, что композитные материалы с нековалентным типом взаимодействия могут проявлять более высокие электрофизические характеристики по сравнению с композитами аналогичного состава, но с ковалентным типом взаимодействием на межфазных границах.

1.5 Структурные дефекты в sp^2 -гибридизированном наноструктурированном углероде. Методы формирования и влияние на химическую активность

Как было показано в предыдущем параграфе, наличие структурных дефектов в графитизированном углероде может значительно влиять на тип межфазного взаимодействия при формировании композитных материалов. Присутствие вакансий, дивакансий и более крупных вакансионных кластеров в графитовой поверхности приводит увеличению химической активности углерода за счет появления оборванных химических связей и дважды-координированных атомов углерода [136 - 139]. Присутствие регибридизированных атомов углерода для различных моделей вакансионных дефектов углерода наглядно показано на рисунке 1.9 (b). В работах [137-139] показано, что искаженная вакансионными дефектами sp^2 -углеродная структура может релаксировать. В релаксированной структуре происходит формирование негексагональных углеродных колец и отсутствуют дважды-координированные атомы углерода. Однако, как показывают теоретические расчеты, энергия релаксации структуры при увеличении

количества вакансий, формирующих дефект, растет [139] (Рисунок 1.8(а)). Это дает основание полагать, что при формировании крупных вакансионных кластеров релаксация дефектности структуры затруднена.

Как показывают расчеты [139] энергия образования моновакансии практически совпадает с энергией формирования дивакансии и составляет $\sim 7,9$ эВ. Это указывает на то, что агломерация точечных дефектов в более крупные вакансионные кластеры является энергетически выгодным процессом. Теоретическое моделирование, проведенное для различных размеров вакансионных кластеров [140] показало, стабильность крупных вакансионных кластеров (при отсутствии 3 – 6 атомов углерода).

Теоретическое моделирование и экспериментальные работы по введению структурных дефектов в УНТ, графен или графит показывают, что наличие вакансионных дефектов, введенных в углеродную сетку различными методами, приводит к ковалентному закреплению на них различных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп. Как было показано выше, такие группы направленно вводятся в поверхность УНТ различными методами предварительной функционализации с целью повышения вероятности ковалентного или нековалентного закрепления наночастиц оксидов металлов на поверхности наноструктурированного sp^2 -углерода. При этом в зависимости от конфигурации вакансионного дефекта и конкретного места закрепления кислорода могут образовываться различного вида связи C-OH, C=O, O-C=O, C-O, C-O-C, O-C-O и т.д. (см. Рисунок 1.8(с)), наличие которых может повышать вероятность взаимодействия углеродной сетки с частицами металлов или их оксидов [141].

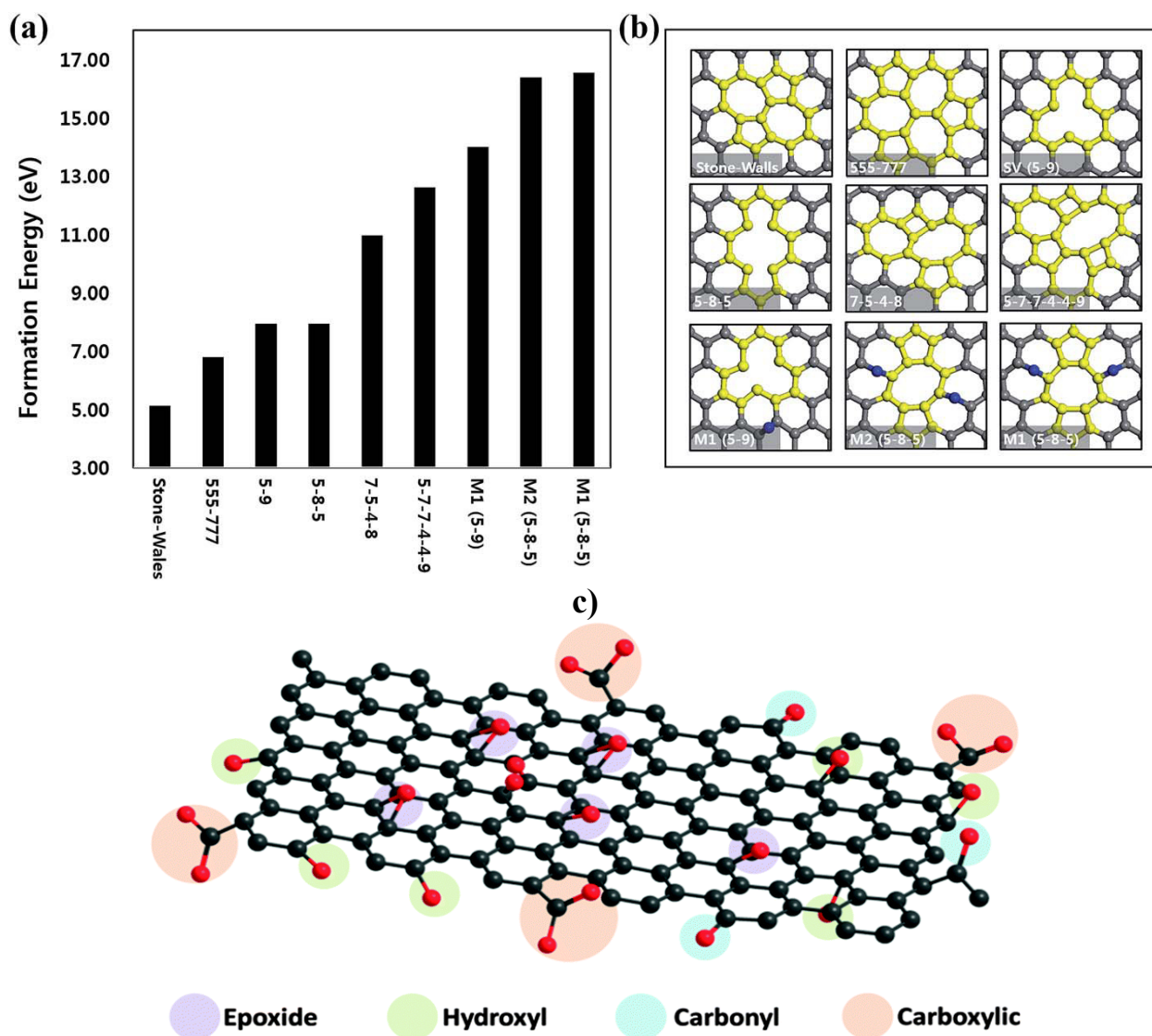


Рисунок 1.8 – (a) – энергия формирования различных дефектов в графеновом слое, (b) – Модели различных вакансионных дефектов [139], (c) – различные виды кислородсодержащих функциональных групп [141].

Для формирования структурных дефектов в графитизированных углеродных материалах применяют химические, физические и ионно-плазменные методы обработки. Большинство химических методов основаны на воздействии различных окислителей (кислот их растворов, фтора, озона и др.). К физическим методам можно отнести ультразвуковую обработку, различные виды механической обработки. Химические и физические методы формирования структурных дефектов в углеродных материалах так или иначе, уже были рассмотрены в настоящей Главе [16, 36 – 39, 42].

К ионно-плазменным методам формирования структурных дефектов относятся методы, основанные на облучении пучками электронов либо ионов различного состава. Как показывает обзор литературы, наиболее часто для этой цели применяется облучение углеродных материалов пучками ионов Ar^+ различной энергии (например, обзор [142]). Причиной этого является химическая инертность аргона и достаточно высокая масса атома, что позволяет эффективно изменять дефектность структуры без её химического модифицирования. Другой причиной является большое количество теоретических работ, посвященных формированию дефектов в структуре углерода при облучении ионами Ar^+ [142, 143]. Например, в работе [143], с применением моделирования было показано, что вакансии и дивакансии активно формируются уже при энергии ионов аргона ~ 50 эВ. В диапазоне энергий ионов 50 – 1000 эВ преобладающим типом структурных дефектов являются более крупные вакансионные кластеры. Научные работы, посвященные экспериментальному исследованию влияния облучения аргона на структуру графитизированного углерода охватывают широкий диапазон энергии ионов Ar^+ при ионном облучении (0 – 100 КэВ) [144- 146]. Во всех случаях авторы отмечают искажение кристаллической структуры sp^2 -углеродной сетки от частичной аморфизации до значительных изменений структуры в зависимости от энергии ионов и дозы облучения. Применение различных методов анализа структуры и химического состояния показало, что формирование структурных дефектов при облучении аргона приводит к значительному увеличению количества кислородных групп на поверхности УНТ или графена [147]. Местами закрепления кислорода в виде различных функциональных групп и химических цепочек обычно являются оборванные связи (неспаренные С 2p-состояния) обусловленные наличием вакансионных дефектов либо закрепления адатомов углерода, закрепленные вблизи них. Другими словами наиболее активными участками окисления в данном случае являются двух-координированные атомы углерода.

1.6 Анализ структуры межфазных границ в композитах на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов методами XPS и XANES

Структура межфазных интерфейсов в композитах на основе графитизированного наноструктурированного углерода и оксидов металлов во многом зависит от дефектности структурно-химического состояния sp^2 -гибридизированного углерода, а также структурно-фазового состояния металлоксидного компонента и метода его осаждения на поверхность УНТ. Как было показано в предыдущих параграфах настоящей диссертации, методы рентгеновской спектроскопии (XPS и XANES) являются чувствительными к изменениям электронной и атомной структуры УНТ, возникающим вследствие изменения степени дефектности и формирования химических гетерополярных связей. Данные методы также успешно применяются для анализа структуры и химического состояния металлов и оксидов.

Наномасштабные размеры металлоксидных частиц либо покрытий из оксидов металлов нанесённых на поверхность УНТ делают неприменимыми для их анализа традиционные методы рентгеновского анализа. Поэтому комбинация методов XPS и XANES является наиболее мощным инструментом для исследования структуры и химического состояния наноструктурированных композитных материалов. Данные методы обладают нанометровым диапазоном глубины анализа и позволяют проводить анализ межфазных границ в гетерогенных наноструктурированных материалах, не разрушая и не модифицируя их [15].

Электронная структура УНТ при взаимодействии с наноразмерными частицами либо покрытиями из металлов или их оксидов существенно изменяется, что в зависимости от структурно-фазового состояния металлоксидного компонента и поверхности УНТ может быть обусловлено различными факторами. Взаимодействие кристаллических оксидов металлов с поверхностью МУНТ могут приводить к изменению расстояний между внешними слоями МУНТ в силу возникновения напряжений на границе контакта двух

кристаллических сред, отличающихся параметрами решетки. В определенных случаях может происходить интеркаляция атомов и частиц металлов в межслоевое пространство углеродных трубок, а также изменение межплоскостных расстояний в стенках УНТ [148, 149]. Контакт металлоксидных частиц или покрытий с поверхностью УНТ может сопровождаться транспортом зарядов из металлоксидных частиц в трубки, либо наоборот, в зависимости от значений работы выхода электрона [150]. Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие углеродных нанотрубок с частицами катализатора или осажденными на их поверхность частицами оксидов металлов приводит к переносу заряда с металла на поверхность УНТ, что приводит снижению работы выхода в локальных областях нанотрубки, имеющей контакт с частицами катализатора [151].

При анализе взаимодействия поверхности УНТ или других графитизированных углеродных материалов методом XPS применяют комплексный анализ XPS линий углерода C 1s и кислорода O 1s. В [152] методом XPS был исследован композит $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$, сформированный на массиве азотсодержащих МУНТ с применением атомно-слоевого осаждения оксида олова. Анализ исходных азотдопированных МУНТ методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что их поверхность содержит большое количество дефектов в поверхностных слоях, обусловленных характерным для азотсодержащих УНТ «бамбукообразным» строением. При этом в XPS спектре углерода исходных МУНТ присутствовал интенсивный компонент, соответствующий дефектам кристаллического строения графеновых слоев. В XPS спектрах углерода нанотрубок, декорированных оксидом олова, наблюдалось уменьшение ширины линии C 1s, обусловленное снижением интенсивности “дефектного” компонента спектра. Авторы работы объяснили это тем, что закрепление металлоксидного компонента на поверхности МУНТ происходит преимущественно на дефектных участках, что снижает интенсивность их сигнала в XPS спектре композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$.

Однако анализ литературных данных показывает, что наиболее часто осаждение оксидов металлов, напротив, приводит к увеличению степени дефектности кристаллической структуры и увеличению количества функциональных кислородсодержащих групп в sp^2 -гибридизированном углероде [153 - 156]. При этом в [154] указывается, что наиболее активными центрами формирования межфазных химических связей Me-O-C являются функциональные группы, содержащие в своём составе одинарные углерод-кислородные химические связи. Интенсивность компонента XPS C 1s спектра, отвечающего углероду в составе C-O химических связей была использована авторами указанной работы в качестве индикатора ковалентного взаимодействия оксида меди с поверхностью графена с образованием Cu-O-C связей.

В работе [157] также показано, что при взаимодействии окисленного графена и УНТ с оксидом никеля формирование Ni-O-C цепочек происходило на фоне снижения количества углерода в составе гидроксидных (C-OH) и эпоксидных групп (C-O-C)-групп, о чём свидетельствовало понижение соответствующего компонента в XPS спектре углерода. Авторы показали, что формирование межфазных ковалентных связей происходит при удалении водорода из гидроксидных групп (C-OH), а также возможном открытии эпоксидных групп (C-O-C) при взаимодействии дефектного по кислороду оксида Ni(II).

Детальный анализ XPS линии кислорода (O 1s) также позволяет определять тип взаимодействия между оксидами различных металлов и наноструктурированным углеродом в композитных материалах. [153,158, 159]. Во всех указанных работах при формировании химических Sn-O-C, Ni-O-C, Ti-O-C, Fe-O-C связей на гетерофазных границах композитных материалов наблюдали формирование дополнительного компонента в XPS спектрах кислорода, с максимумом на 1-3 эВ выше энергии связи компонента отвечающего кислороду в составе оксида (O-Me) (См. Рисунок 1.9). Одной из причин положительного сдвига компонентов XPS спектра кислорода, отвечающих формированию Me-O-C химических связей является высокая

электроотрицательность углерода. В результате этого электронная плотность смещается на углерод, что и приводит к увеличению энергии связи максимума основного уровня для Me-O-C связей, относительно энергии связи для максимума линии в оксиде (Me-O-Me).

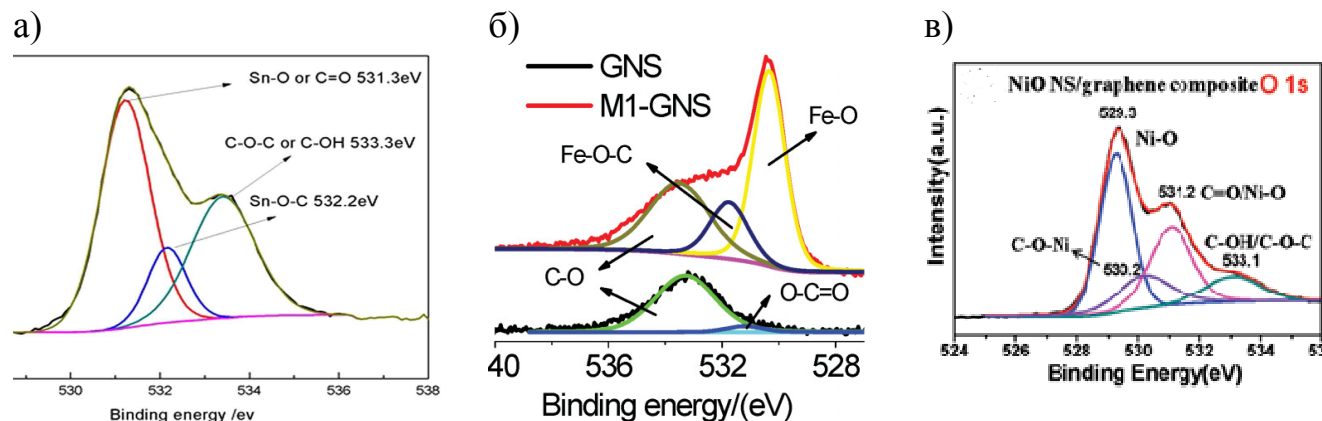


Рисунок 1.9 – Примеры разложения XPS спектра O 1s для различных композитных материалов на основе оксидов различных металлов и графитизированного углерода: (а) - Sn-O-C [158], (б) – Fe-O-C [153], (в) – Ni-O-C [157].

Как было показано в § 1.1, метод XANES чувствителен не только к химическому состоянию, но и к атомной структуре углерода. Кроме того, XANES спектры К-края углерода позволяет проводить анализ дефектов и различных функциональных групп, которые являются активными центрами возможного межфазного взаимодействия в стенках УНТ и других наноструктурированных графитизированных углеродных материалов. Поэтому именно анализ спектров С К-края рентгеновского поглощения в сочетании с другими методами анализа достаточно часто применяется для исследования структуры межфазных интерфейсов нанокомпозитных материалов.

В [160] исследована электронная структура композитного материала, полученного осаждением оксида олова на поверхность предварительно функционализированных в азотной кислоте МУНТ, с использованием золь-гель метода. В XANES спектрах С-К края для композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ авторы наблюдали увеличение ширины $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса и сдвиг его основного

максимума на 0,2 эВ в область низких энергий фотонов, а также снижение его интенсивности относительно спектров окисленных МУНТ. Снижение интенсивности $\pi^*(C=C)$ -резонанса авторы объясняли тем, что диоксид олова, являясь полупроводником n-типа, увеличивает концентрацию электронов в зоне проводимости МУНТ, снижая тем самым плотность незанятых состояний. Кроме этого, в XANES спектрах композитного материала, измеренных на участках с большим количеством оксида олова на поверхности, наблюдалось значительное увеличение интенсивности резонанса с двумя локальными максимумами на энергиях фотонов $\sim 288,3$ и $\sim 286,5$ эВ, а также фенольным и гидроксильным группам (C-OH) (Рисунок 1.10(a)). Высокая интенсивность максимума на энергиях фотонов $\sim 288,3$, отвечающего углероду в составе карбоксильных и карбонильных групп (C=O, COOH), позволила авторам предположить, что оксид олова при формировании композита изначально закрепляется вблизи таких групп, с дальнейшим ростом вдоль оси трубки, без образования ковалентных связей между оксидом олова и углеродными атомами МУНТ (Sn-OO-C связь). Наличие дополнительного максимума на энергиях фотонов $\sim 286,5$ эВ позволило предположить возможное ковалентное взаимодействие поверхности МУНТ с оксидом олова с образованием Sn-O-C связи, при участии гидроксильных и фенольных групп.

Механизм закрепления частиц дефектного SnO₂ на поверхности графена, через взаимодействие карбоксильных групп с кислородом оксида олова (Sn-OO-C связи) был установлен в [161,162] на основании анализа XANES спектров C K-края. В [163] при осаждении наночастиц SnO₂ на поверхность МУНТ в XANES спектре углерода композитного материала наблюдали формирование дополнительных состояний с низкоэнергетической области $\pi^*(C=C)$ -резонанса (энергия фотонов $\sim 283,5$), а также формирование дополнительных состояний на энергиях фотонов 290,5 эВ. Изменения в спектрах углерода при формировании композитного материала авторы связали с взаимодействием наночастиц оксида олова с поверхностью МУНТ. Авторы предположили, что перераспределение

заряда на межфазной границе олова и МУНТ связано с переходом электронов с дефектных областей МУНТ в зону проводимости SnO_2 (с формированием σ -связи), сопряженным с обратным переходом электрона из оксида олова в π^* -подсистему МУНТ. Подобный механизм связывания является характерным для металл-углеродного взаимодействия и также был использован для объяснения межфазного взаимодействия в композитной системе Pt/МУНТ [164].

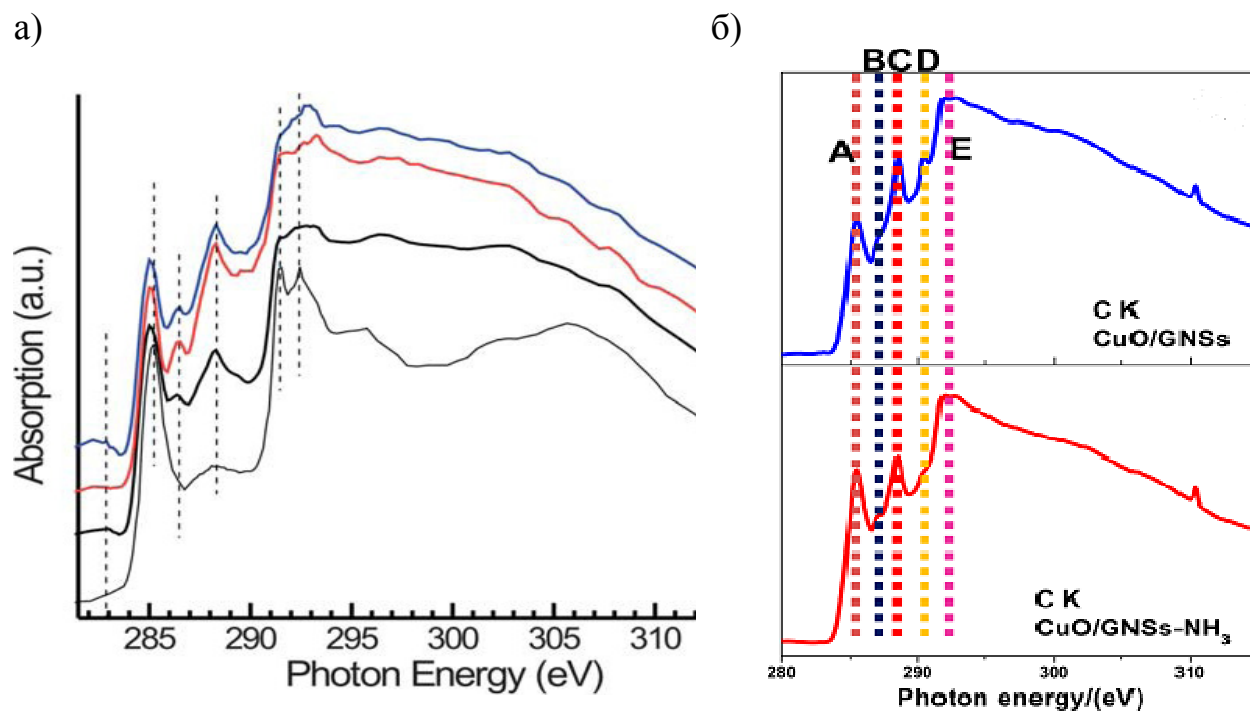


Рисунок 1.10 – XANES спектры C K-края : (а) – композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ [160],
(б) – композитного материала на основе графена и Cu_2O [154].

В работе [154] при исследовании взаимодействия оксида меди с поверхностью графена в XANES спектрах углерода наблюдали формирование дополнительных состояний, отвечающих углероду в составе различных углерод-кислородных групп (Рисунок 1.10(б)). Авторы показали, что с формированием химических Cu-O-C связей, с наибольшей долей вероятности связана спектральная особенность, расположенная на энергиях фотонов $\sim 290,5$ эВ (особенность D на Рисунке 1.10(б)). Этот результат подкреплялся дополнительным анализом XPS спектров линии кислорода (O 1s) композитного материала. Отметим, что состояния расположенные в на энергиях фотонов $\sim 290 - 290,5$ эВ в соответствии с многочисленными работами [82, 86-88, 165-167]

отвечают $\sigma^*(\text{C-O})$ -состояниям углерода в составе одинарных углерод-кислородных связей (C-OH , C-O , C-O-C , O-C-O , $-\text{CO}_2$ и т.д.). Как было показано (например, [157]), присутствие таких групп (эфирных, гидроксидных и эпоксидных) может значительно повышать вероятность ковалентного взаимодействия на межфазных границах композитных материалов с формированием Me-O-C связей.

Заключение к Главе 1

Проведенный обзор литературы показал, что композиты на основе оксидов металлов и УНТ, в частности композиты $\text{SnO}_x/\text{УНТ}$, являются материалами перспективными для практического применения в сенсорике, микроэлектронике, устройствах накопления и преобразования энергии. Физико-химические свойства получаемых композитов существенно зависят от морфологии, структурно-фазового и химического состояния его компонентов, а также их взаимодействия на межфазных границах. Обзор литературы показывает, что тип взаимодействия оксидов металлов с поверхностью УНТ, в первую очередь определяется степенью дефектности кристаллической структуры и химическим состоянием углерода в стенках углеродных трубок. Наличие структурных дефектов, а также гетерогенных химических связей (например, углерод-кислородных) в структуре sp^2 -углерода значительно повышает вероятность химического закрепления оксидов металлов на поверхности углеродных нанотрубок.

Представленные в обзоре работы показывают, что наиболее подходящим инструментом для анализа структуры композитов на основе МУНТ и оксидов металлов (и, в особенности, межфазных интерфейсов таких композитов) являются рентгеноэлектронные методы анализа электронной структуры XPS и XANES. Сочетание комплексного применения данных методов, обладающих различной глубиной анализа, лежащей в нанометровом диапазоне ($\sim 1\text{-}5$ нм для XPS и $\sim 10\text{-}15$ нм в случае XANES) позволяет без разрушения и дополнительного модифицирования проводить анализ атомной и электронной структуры как поверхности получаемых композитов, так и внешних слоёв МУНТ, находящихся в непосредственном контакте с металлооксидным компонентом композита. Это, в

свою очередь, позволяет получать информацию о тех или иных механизмах формирования композитов в зависимости от использованного метода синтеза, модифицирования, а также структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ. Высокий интерес научного сообщества к вопросам, посвященным анализу состояния межфазных границ в гетерофазных композитах на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов, демонстрируется большим количеством публикаций и монографий в данной области. Особое внимание в таких работах акцентируется на исследовании структурно-химического состояния углерода вблизи межфазных интерфейсов, поскольку этим во многом определяются физико-химические свойства формируемых композитов.

Таким образом, проведенный обзор литературы показывает, что определение атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ в зависимости от методов и условий их формирования, а также модифицирования является актуальной научной задачей физики конденсированного состояния. Используемая в работе методология, основанная на комплексе поверхностно-чувствительных методов исследования, позволяет определить закономерности формирования и изменения атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, в зависимости от метода их формирования, а также предварительных ионных и последующих термических обработок.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1. Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ с использованием методов CVD и магнетронного распыления

2.1.1 Синтез массивов МУНТ

Массивы МУНТ, синтезировались методом каталитического синтеза при разложении паров углеводородов (CCVD – Catalysis Chemical Vapor Deposition) в специально разработанном для этих целей реакторе CVD-4. Данный реактор был разработан в ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН сотрудниками лаборатории физикохимии наноматериалов под руководством д.ф.-м.н. профессора А.В. Окотруба и применяется для получения массивов МУНТ ориентированных перпендикулярно подложке [168]. Фотография данного реактора приведена на Рисунке 2.1.



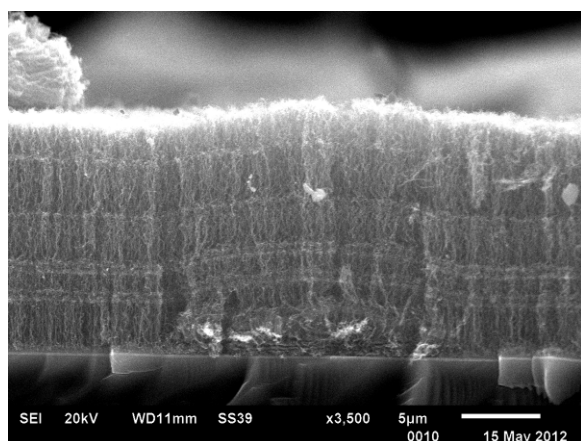
Рисунок 2.1 – Общий вид проточного газозафазного реактора CVD-4 для синтеза УНТ (ОНЦ СО РАН).

В настоящей работе в качестве углеродного прекурсора применялся ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$). Роль катализатора роста МУНТ играли частицы железа, образующиеся при термическом разложении ферроцена ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$), который смешивался с ацетонитрилом в пропорции 2:100. Подложки представляли собой плоские полированные пластины монокристаллического кремния, предварительно отожженные на воздухе для формирования на поверхности слоя

диоксида кремния толщиной ~ 100 нм. При синтезе массива МУНТ температура в реакционной зоне составляла 800°C . Время синтеза массивов МУНТ составляло 15 мин.

Сформированные данным методом массивы МУНТ содержат примесь азота в количестве $\sim 2,5 - 3,5$ ат. %. Как показали результаты XPS анализа [169, 170], азот входит в состав углеродных нанотрубок в различных химически неэквивалентных состояниях: молекулярном (адсорбированном на поверхности и в межслоевом пространстве МУНТ), а также встроен в структуру стенок МУНТ в виде графитоподобных, пиридиновых и пирольных дефектов. Наличие пиридиновых и пирольных азотных дефектов в структуре азотсодержащих МУНТ приводит к формированию «бамбукообразной» структуры.

а)



б)

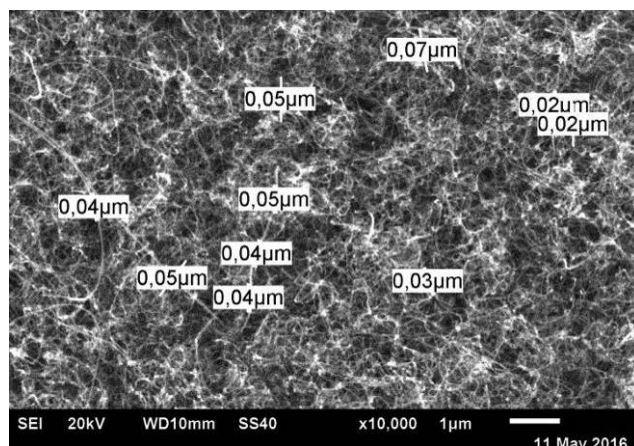


Рисунок 2.2 – СЭМ изображение синтезированных массивов МУНТ:

(а) – изображение торцевого скола, (б) – изображение массива сверху.

По СЭМ изображениям было установлено, что в синтезированных массивах углеродные нанотрубки имеют ориентацию преимущественно перпендикулярно подложке со значительным искажением ориентированности слоя в верхних слоях (Рисунок 2.2). Высота сформированных массивов МУНТ составляет $\sim 10 - 15$ мкм, средний диаметр МУНТ составляет ~ 40 нм.

2.1.2 Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом газофазного осаждения (CVD)

Формирование композита методом CVD проводилось в ОНЦ СО РАН, совместно с с.н.с. к.х.н. Стенькиным Ю. А. и м.н.с. Ивлевым К.Е. в специально разработанном реакторе. Схема данного реактора приведена на Рисунке 2.3.

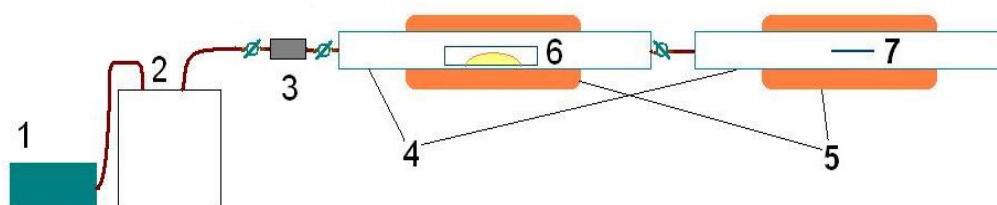
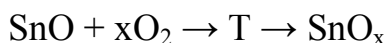
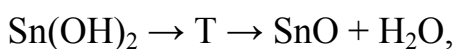
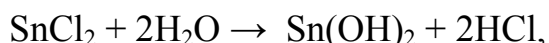
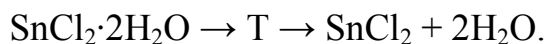


Рисунок 2.3 – Схема реактора для формирования композитов методом CVD: (1) – компрессор, (2) - осушитель воздуха, (3) – датчик потока, (4) – кварцевые реакторы, (5) – резистивные нагреватели, (6) – прекурсор $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (7) – подложка с массивом МУНТ.

Кристаллогидраты двухлористого олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) после предварительной сушки при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ испарялись при температуре 500°C . Поток предварительно осушенного воздуха формируемые пары переносились в реактор с массивом МУНТ, где происходило формирование композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ при температуре 330°C . Приблизненно процесс формирования паров оксида олова и их осаждения на подложку при данном синтезе можно описать цепочкой химических реакций, приведённых ниже:



Определение массы испаряемой навески прекурсора для формирования композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, с оптимальным для решения поставленных в работе

задач содержанием оксида олова проводилось экспериментальным путём при формировании сплошных слоёв оксида олова на подложках кремния.

В работе были использованы композиты, сформированные при трёх различных режимах, которые отличались массой испаряемой навески кристаллогидратов SnCl_2 и временем экспозиции массива МУНТ в реакционной камере (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Данные о режимах синтеза композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD

Режим синтеза	Масса навески, г	Время экспозиции, мин
Режим 1	0,3	15
Режим 2	0,6	30
Режим 3	0,15	7,5

В Главе 3 для анализа структуры и состава композитов, сформированных данным методом, выбирались наиболее подходящие режимы синтеза, в зависимости от применяемых методов экспериментального анализа и поставленных задач.

2.1.3 Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления

Формирование композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления осуществлялось с использованием модифицированной установки ВУП-5 (Рисунок 2.4) в ОНЦ СО РАН совместно с м.н.с. Росликовым В.Е. Для распыления использовалась навеска чистого Sn (99,99 %). В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона Ar (80 %) с кислородом O_2 (20 %). Давление рабочего газа в процессе распыления составляло порядка 0,1 Па. Расстояние от мишени до подложки составляло ~ 50 мм. Ток разряда составлял 100 мА, напряжение 500 В. Мощность тока, подаваемого на мишень ~ 50 Вт. Варьирование количества осаждаемого олова и его оксидов на поверхность

массива МУНТ проводилась путём варьирования времени процесса магнетронного распыления.



Рисунок 2.4 – Фотография установки для магнетронного распыления ВУП-5 (ОНЦ СО РАН).

Были синтезированы композиты, сформированные при 5, 10, 15 и 20 минутной продолжительности процесса. При анализе структуры композитов, полученных с использованием магнетронного распыления, методами XPS и XANES анализировались композиты, полученные при 5 и 10 минутах процесса формирования, которые в Главе 3 обозначены в Режим 1 и Режим 2, соответственно.

Анализ литературных данных показывает, что осаждаемые частицы Sn (отдельные атомы и их агломераты) в процессе магнетронного распыления обладают достаточно высокими значениями энергии ($\sim 5 - 30$ эВ) [125, 129] способными приводить к формированию структурных дефектов в подложке. Отметим, что энергия образования вакансии в бездефектном графите составляет $\sim 6,3 - 7,8$ эВ [139]. Кроме того упруго отраженные от мишени ионы и атомы рабочего газа могут обладать энергией до ~ 100 эВ, а доля таких ионов и атомов может составлять ~ 20 % от количества ионов и атомов, падающих на мишень [128].

2.1.4 Функционализация поверхности МУНТ с использованием облучения ионами аргона

Для изменения структурно-химического состояния углерода в стенках синтезированных МУНТ, массивы углеродных нанотрубок подвергались ионному облучению. Облучение массивов МУНТ проводилось в ОНЦ СО РАН совместно с с.н.с. к.т.н. Поворознюком С.Н. с применением установки для ионной имплантации «Композит» (Рисунок 2.5) Принцип работы данного источника ионов основывается на использовании разряда Пеннинга: ионизации в скрещенных магнитном и электрическом полях.

Данная установка предназначена для облучения образцов непрерывными пучками смеси газовых и металлических либо только газовых ускоренных ионов. В данном случае в качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (~ 90%) и кислорода (~ 10 %).



Рисунок 2.5 – Фотография установки для ионной имплантации «Композит» (ОНЦ СО РАН).

Давление в рабочей камере в процессе облучения составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Достаточно тяжелые и химически инертные ионы аргона были выбраны с целью формирования в стенках МУНТ большого количества структурных дефектов различного характера.

Ускоряющее напряжение на подложке при облучении образцов составляет 50 кВ. Ток пучка ионов достигает ~ 100 мА. Диаметр пучка в области подложки

составляет 160 см^2 . Энергия ионов составляет $\sim 5 \text{ КэВ}$. Облучение проводилось в течение 10 мин, доза облучения при этом достигает $\sim 10^{16} \text{ ион/см}^2$. Облученные массивы МУНТ помещались в эксикатор и хранились для дальнейших манипуляций с ними.

2.2 Оборудование Российско-Германского канала вывода синхротронного излучения

Анализ электронной и атомной структуры исходных слоев МУНТ и композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных различными методами, проводился методами XPS и XANES. Оба метода реализовывались с применением синхротронного излучения в качестве возбуждающего излучения.

Измерения экспериментальных спектров осуществлялись в Берлинском центре Материалов и Энергии имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия) с применением оборудования Российско-Германской лаборатории RGBL PES (Russian-Germany Berlin Laboratory Photon Electron Station), расположенного на одном из каналов вывода синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II. Источник синхротронного излучения BESSY II предназначен для исследований в области ультрафиолетового, мягкого и среднего рентгеновского излучения, в диапазоне энергии фотонов от 0,1 кэВ до 10 кэВ. Значение тока в накопительном кольце синхротронного источника при регистрации спектров находилось в диапазоне 100 – 250 мА.

Канал вывода синхротронного излучения оснащен монохроматором, имеющим две сменные дифракционные решетки (400 штр/мм и 1200 штр/мм), которые позволяют получать монохроматическое излучение в диапазоне энергии квантов 30 – 1500 эВ. Вращение диспергирующего элемента монохроматора (решетки) позволяет ступенчато изменять энергию возбуждающего излучения, что дает возможность регистрации спектров рентгеновского поглощения. Степень монохроматичности возбуждающего излучения при измерении XPS и XANES спектров составляла $\sim 0,1 \text{ эВ}$.

Схема аналитической станции лаборатории RGBL PES приведена на Рисунке 2.6. Данная установка имеет вакуумную систему, состоящую из камеры загрузки,

двух камер подготовки и камеры анализа. Вакуумная система оснащена двухступенчатой системой откачки, включающей в себя форвакуумный насос, а также три турбомолекулярных насоса, смонтированных в каждой из камер. Система откачки позволяет достигать в вакуумной системе сверхвысокого вакуума с давлением остаточных газов $\sim 10^{-10}$ Торр.

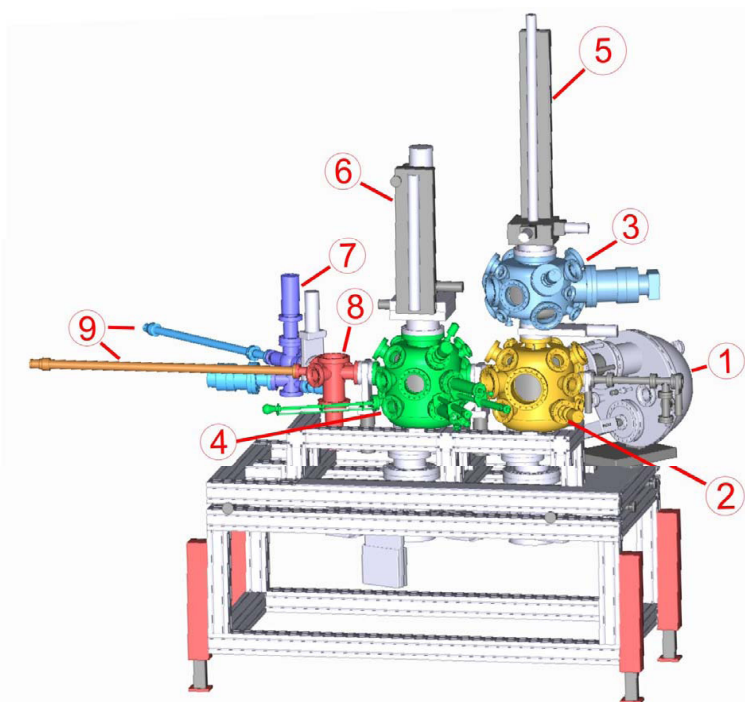


Рисунок 2.6 – Эскиз экспериментальной станции RGLB. Основные компоненты: (1) – полусферический анализатор SPECS PHOBIOS 150, (2) – камера анализа, (3) – «верхняя» камера подготовки, (4) – «нижняя» камера подготовки, (5) и (6) – манипуляторы образцов, (7) и (8) – система быстрой загрузки, (9) – магнитный транспортер образцов.¹

Образцы по вакуумным камерам перемещаются с помощью системы манипуляторов, обладающих как ручными, так и электрическими приводами. Манипулятор, находящийся в камере анализа, позволяет перемещать образец в трех направлениях, а также изменять угол между нормалью к поверхности образца и осью анализатора, что позволяет выбирать необходимую точку для анализа на образце и изменять толщину анализируемого поверхностного слоя. Данный манипулятор оснащен электрическим приводом, управление которым

¹ Электронный ресурс // URL: http://www.bessy.de/rglab/doc/TDC_RGLB_14.pdf

осуществляется с использованием ЭВМ, что позволяет достаточно точно контролировать координаты и угол наклона образца.

Камера анализа станции RGLB PES оснащена полусферическим анализатором PHOBIOS 150 производства фирмы SPECS GmbH (Германия). При регистрации спектров XANES и XPS использовалось программное обеспечение фирмы SPECS GmbH.

2.2.1 Методика измерения и обработки спектров XPS

XPS спектры измерялись при использовании различной энергии фотонов возбуждающего излучения ($E_{\text{ф}}$), которая задавалась при помощи монохроматора. Угол регистрации фотоэлектронов между нормалью к поверхности образца и осью анализатора для РФЭС составлял 90° . Угол между направлением пучка синхротронного излучения и нормалью анализатора составлял 55° . Для измерения обзорных XPS спектров применялись рентгеновские фотоны с энергией 850 эВ. Измерение XPS спектров основных линий кислорода O 1s и олова Sn 3d проводилось при энергии возбуждающих фотонов 650 эВ. В случае измерения спектров основной линии углерода C 1s применялись фотоны с энергией 400 эВ. Спектры валентных и субвалентных электронных уровней измерялись при энергиях фотонов 75 и 125 эВ. Выбор энергии фотонов возбуждающего излучения обусловлен различной интенсивностью регистрируемого сигнала в силу зависимости сечения фотоионизации определенных энергетических уровней химических элементов от энергии возбуждающих фотонов. Измерение XPS спектров проводилась с накоплением аналитического сигнала при пятикратном сканировании выбранного энергетического диапазона. При измерении обзорных XPS спектров шаг сканирования по энергии связи составлял 0,05 эВ, в случае XPS спектров основных и валентных уровней – 0,1 эВ.

Полное энергетическое разрешение (аппаратное уширение) рассчитывалось по формуле:

$$\Delta E_{\text{full}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{source}})^2 + (\Delta E_{\text{analyzer}})^2}, \quad (2.1)$$

где ΔE_{source} - энергетическое разрешение монохроматора синхротронного источника, эВ;

$\Delta E_{\text{analyzer}}$ - энергетический вклад анализатора, эВ.

$$\Delta E_{\text{analyzer}} = (S \cdot E_{\text{pass}}) / 2R_0, \quad (2.2)$$

где S – ширина горизонтальной щели монохроматора, мм² R_0 – радиус полусферы анализатора, мм². E_{pass} – энергия пропускания анализатора, эВ. Дополнительные данные о параметрах измерения спектров XPS приведены в Таблице 2.2.

Максимальная глубина выхода регистрируемых фотоэлектронов, при использовании различной энергии фотонов возбуждающего излучения оценивалась через данные о значении длины свободного пробега (λ) [24]. Известно, что наиболее эффективный вклад в XPS спектр вносят фотоэлектроны, выходящие с глубины не превышающее 3λ [20]. Полученные оценки толщины анализируемого слоя (d), нм представлены в Таблице 2.2.

Калибровка измеренных XPS спектров проводилась по положению максимума линии Au 4f, а также положению уровня Ферми в XPS спектрах золотого эталона измеренных при тех же параметрах измерения, что и для спектров исследуемых образцов.

Таблица 2.2 –Параметры измерения XPS спектров и значения оценочной глубины анализа

XPS спектр	$E_{\text{ф}}$, эВ	E_{pass} , эВ	ΔE_{full} , эВ	d , нм
Валентная зона + Sn 4d	75	5	0,10	> 1
C 1s	400	20	0,15	~ 2 - 3
Sn 3d	650	20	0,25	~ 2 - 3
O 1s	650	20	0,25	~ 2 - 3
Обзорные спектры	850	50	0,7	~ 2 - 5

Обработка и анализ полученных XPS спектров проводились с использованием программного пакета CASA XPS 2.3.16. При разложении XPS спектров на компоненты из полученных экспериментальных спектров вычитался

линейный фон. Аппроксимация спектров проводилась набором компонентов, представленных сверткой функций Гаусса и Лоренца. Учёт асимметричности XPS линии графитизированного углерода проводился при использовании асимметричной функции Дониака-Саджика.

2.2.2 Методика измерения и обработки спектров XANES

Спектры XANES измерялись в режиме измерения тока утечки с образца. Регистрация тока утечки производилась с использованием пикоамперметра фирмы Keithly. Как было показано в Главе 1 глубина анализа поверхности методом XANES в режиме регистрации тока утечки составляет $\sim 15 - 20$ нм.

Для анализа образцов были измерены спектры К-края углерода (C 1s) и М-края олова (Sn 3d) в диапазонах энергии фотонов 275–330 эВ и 470–515 эВ соответственно. Энергетическое разрешение монохроматора при измерении спектров С К-края составляло ~ 70 мэВ, для случая Sn М-края оно составляло ~ 130 мэВ.

Для нормировки спектров поглощения применялась стандартная методика, описанная в работах [39,62]. Первоначальный этап нормировки измеренного XANES спектра заключается в его делении на ток в накопительном кольце, который измеряется синхронно со спектром. Далее полученные экспериментальные кривые нормировались на кривые изменения тока с золотой сетки, которые измерялись в интервале энергий фотонов, соответствующих интервалам краёв поглощения анализируемых элементов, нормированных, в свою очередь, на теоретический коэффициент рентгеновского поглощения в данных энергетических диапазонах. Данную процедуру необходимо проводить для учета вклада в общий сигнал загрязнений, адсорбированных на оптических элементах измерительного оборудования вследствие многочисленных измерений, проводимых на станции.

На Рисунке 2.7 показан результат нормировки на примере спектра поглощения углерода, измеренного на образцах композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР.

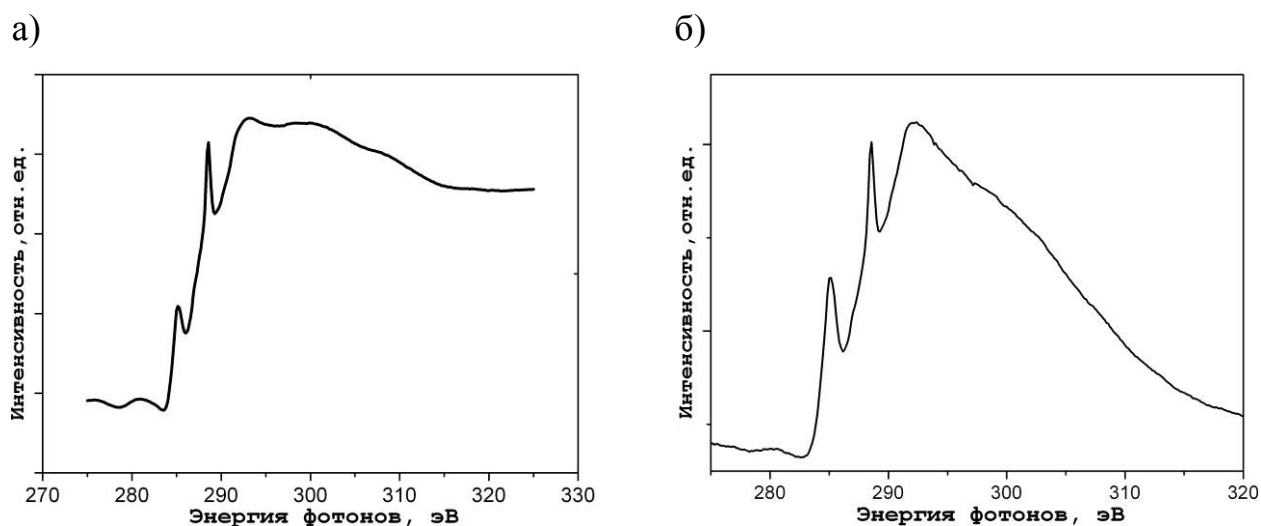


Рисунок 2.7 – XANES спектры С К-края поглощения: (а) – измеренный спектр, (б) – спектр после нормировки.

Процедура нормировки проводилась с использованием программного пакета Origin 8.1. При нормировке XANES спектров Sn М-края, измеренных на композитах с низким содержанием оксида олова дополнительно применялось вычитание фона с использованием приближения по Ширли с применением программного пакета Casa XPS.

2.2.3 Вакуумный отжиг композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$

Термическая обработка сформированных композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ проводилась в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) в вакуумной системе аналитической станции RGBL PES. Давление в камере подготовки при проведении вакуумного отжига составляло $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Проводился последовательный нагрев композитов до температур 300°C, 500°C и 800°C. Время отжига композитов при каждой температуре составляло 30 мин. После каждой температурной стадии вакуумного отжига образцы композитов передавались в камеру анализа для измерения спектров XPS и XANES.

2.3. Другие методы анализа структуры и состава композитов

2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Исследования сформированных композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), проводились на высокоразрешающих просвечивающих микроскопах JEOL JEM 2100 и JEOL JEM-2200FS в Омском центре коллективного пользования СО РАН и в Центре коллективного пользования Новосибирского государственного университета.

Оба просвечивающих микроскопа оснащены пушками с подогреваемыми автоэмиссионными катодами с рабочим напряжением до 200 кВ. В ОмЦКП СО РАН снимки были получены старшим научным сотрудником ИППУ СО РАН М. В. Тренихиным. В ЦКП НГУ снимки были получены младшим научным сотрудником Черковым А.Г. совместно с автором диссертационной работы. Максимальное пространственное разрешение при получении изображений составляло 1,9 Å по точкам и 1 Å по решётке. Для обработки и анализа изображений ПЭМ и картин микродифракции применялся программный пакет GATAN.

Оба используемых просвечивающих микроскопа оснащены приставками энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), которые позволяют проводить анализ элементного состава и распределения химических элементов по поверхности с оценкой их количественного содержания.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследования структуры и морфологии сформированных композитов методом СЭМ проводились в ОмЦКП СО РАН с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6610 LV. Максимальное пространственное разрешение составляло ~ 40 нм. Для получения изображений использовались увеличения до 30 000 раз.

Используемый микроскоп оснащён дополнительным оборудованием (INCA-350 «Oxford Instruments») позволяющим проводить рентгеновский энергодисперсионный анализ (метод EDX) в выбранных точках поверхности образца. Диаметр области сканирования при анализе методом EDX составляет

~2 мкм. Данный метод обладает высокой глубиной (> 1000 мкм) и получаемые данным методом результаты усредняются по достаточно большому объему. Однако в совокупности с визуализацией анализируемых областей это позволяет проводить достаточно точный анализ состава исследуемых наноструктурированных композитов.

2.3.3 Электронная оже спектроскопия (ЭОС)

Элементный и фазовый состав исходных слоев МУНТ и композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных композитов с применением метода электронной оже спектроскопии (ЭОС).

В настоящей работе регистрация ЭОС спектров осуществлялась с использованием оборудования ОНЦ СО РАН на аналитическом комплексе для исследования поверхности «SSC LAS 3000» фирмы «RIBER» (Франция) (Рисунок 2.8). Для возбуждения и регистрации ЭОС спектров применялся анализатор ОРС – 200 типа «цилиндрическое зеркало», оснащенный встроенной электронной пушкой с варьируемой энергией электронного пучка (от 0,1 до 10 кэВ). Калибровка энергетической шкалы проводилась по максимуму пика упруго-отраженных электронов. Ток эмиссии с образца при измерениях спектров составлял порядка 2 нА. Максимальная глубина анализа методом ЭОС составляла 3-5 нм.



Рисунок 2.8 – Общий вид многофункционального комплекса для анализа поверхности «SSC LAS 3000» (ОНЦ СО РАН).

Для количественного элементного анализа использовались ЭОС спектры, измеренные в дифференциальном режиме. Расчет концентрации химических элементов, входящих в состав анализируемых образцов проводился по методу, использующему коэффициент элементной чувствительности [20]. Для расчета применялась следующая формула:

$$C_x = (I_x/S_x)/(\sum I_k/S_k), \quad (2.3)$$

где C_x , I_x , S_x - атомная концентрация (отн.ед.), амплитуда (отн.ед.) и фактор элементной чувствительности элемента X (отн. ед.) соответственно. Амплитуда пика элемента X измеряется по принципу «peak-to-peak», суть которого заключается в измерении интенсивности оже пика, записанного в дифференциальном режиме, от точки максимума до точки минимума. Погрешность расчетов в количественном анализе составляла $\sim 10 - 15 \%$. Количественный расчет проводился по спектрам, записанным в 5 различных точках образца. Полученные результаты усреднялись. Обработка полученных экспериментальных ЭОС спектров выполнялась с использованием программного пакета COMPRO 10.

Глава 3 Исследование атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и магнетронного распыления.

Влияние термического и ионного модифицирования

3.1 Морфология, структура и состав композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$

3.1.1 Морфология и структура композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD, по данным СЭМ и ПЭМ

На Рисунке 3.1 приведены СЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD при использовании навесок с различной массой кристаллогидратов SnCl_2 (Режимы 1 и 2). Видно, что оксид олова осаждается на поверхность углеродных нанотрубок в виде отдельных кластеров. На начальной стадии формирования композита (Рисунок 3.1(а, б)) в поверхностном слое наблюдается большое количество открытых участков МУНТ. Повышение массы навески при синтезе композита приводит к увеличению размеров кластеров оксида олова их аггломерации (Рисунок 3.1(в, г)) [171-173].

Как видно из Рисунков 3.1(г, е), кластеры оксида олова, формируемые на поверхности МУНТ имеют достаточно близкие линейные размеры (~ 100 нм). Это позволяет говорить о достаточно равномерном процессе осаждения оксида олова из газовой фазы. Отметим, что наблюдаемая структура композита на начальных этапах синтеза (формирование кластерной структуры), а также наблюдаемая динамика осаждения оксида олова на поверхность МУНТ при увеличении его количества позволяет предполагать достаточно слабое взаимодействие оксида олова с поверхностью исходных углеродных нанотрубок в данном композите. Анализ изображений торцевых сколов образцов композитов, сформированных методом CVD, показывает (Рисунок 1(д)), что осаждение кластеров оксида олова на поверхность углеродных трубок наблюдается в верхнем слое массива МУНТ толщиной не менее 5 мкм.

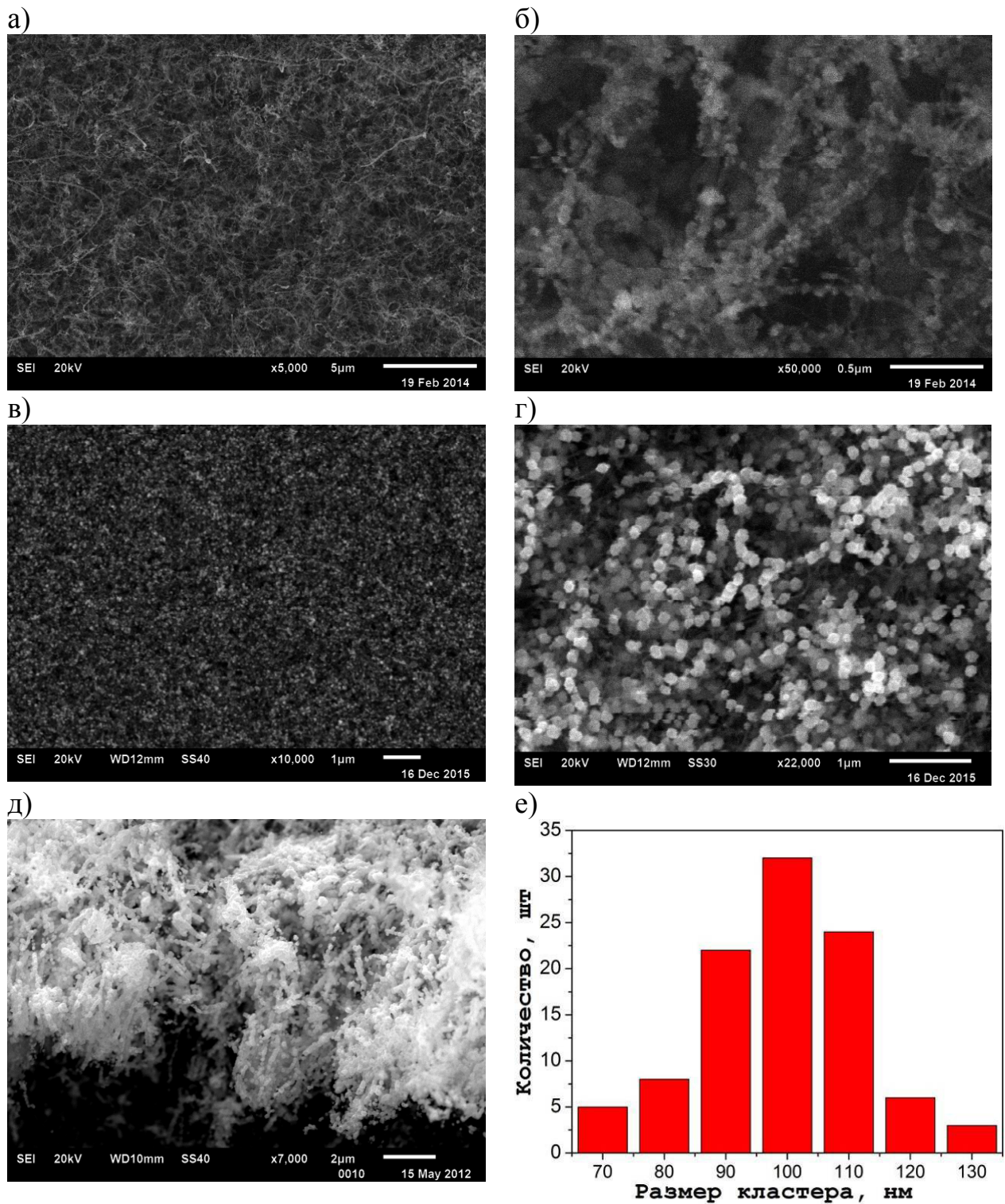


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD при различных режимах синтеза: (а), (б) – Режим 1; (в), (г) – Режим 2; (д) – изображение торцевого скола композита (Режим 2); (е) – Гистограмма распределения кластеров оксида олова по размерам в композите (Режим 2).

В Таблице 3.1. представлены результаты количественного анализа участка композита, изображенного на Рисунке 3.1(в), выполненного по данным EDX в 3 локальных точках. Присутствие в результатах расчета атомов кремния является следствием достаточно высокой глубины анализа метода EDX при использовании сканирующего микроскопа. Наличие хлора в составе композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, обусловлено особенностями синтеза композита (см. Гл. 2) Данные Таблицы 3.1. свидетельствуют о равномерном распределении оксида олова по поверхности массива МУНТ. Небольшой избыток кислорода в составе поверхностного слоя позволяет предполагать окисление поверхности углеродных нанотрубок в процессе синтеза композита методом CVD.

Таблица 3.1 – Результаты количественного анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD по данным EDX, полученных на сканирующем электронном микроскопе

	Концентрация, ат %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Cl]	[Si]
Точка 1	77,7	15,4	5,1	0,6	1,2
Точка 2	76,9	16,4	5,1	0,5	1,1
Точка 3	77,4	15,9	5,1	0,5	1,1

На Рисунке 3.2 приведены ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом CVD. Рисунок 3.2(а) демонстрирует, что изначально формирование кластеров оксида олова происходит на наиболее дефектных участках поверхности МУНТ: в местах срачивания отдельных углеродных трубок, а также на участках, обладающих отрицательной кривизной поверхности и содержащих протяженные структурные дефекты (участки отмеченные кругами на Рисунке 3.2(а)).

Присутствие большого количества ярких рефлексов на микродифрактограмме свидетельствует о наличии поликристаллической структуры (Рисунок 3.2(б), вкладка) в кластерах оксида олова. Подробный анализ микродифракционной картины показал наличие межплоскостных расстояний $d =$

0,21 нм; 0,26 нм; 0,33 нм; 0,17 нм, соответствующих значениям, характерным для SnO_2 с тетрагональной кристаллической решеткой [171, 174, 175].

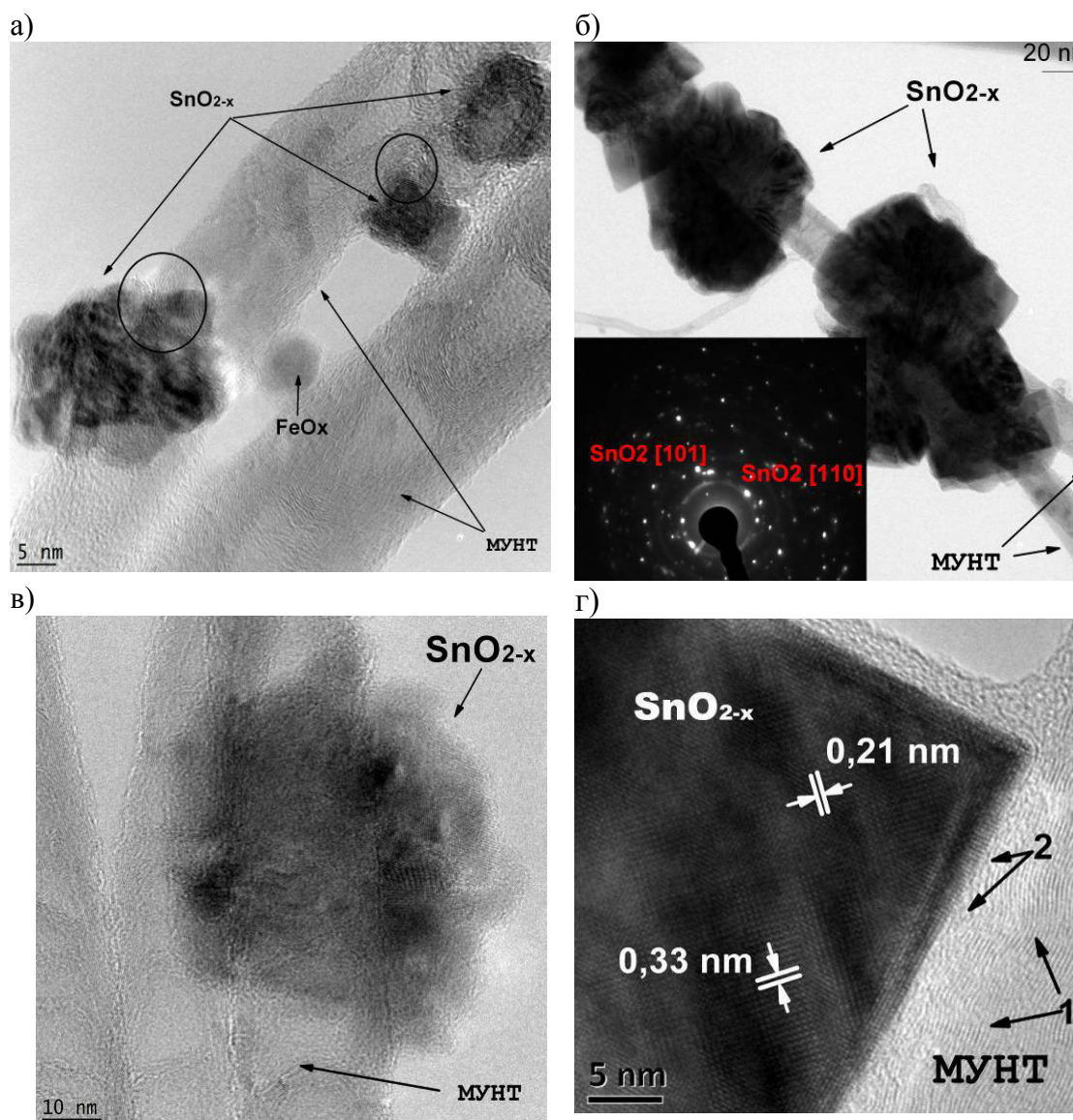


Рисунок 3.2 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом CVD. Цифрами на Рисунке 3.2(г) обозначены: (1) – графитизированные слои углерода, (2) – участки с локальными искажениями структуры.

На Рисунке 3.2(в) на границе контакта кластера оксида олова с поверхностью МУНТ наблюдается присутствие достаточно тонкого слоя, структура которого позволяет предположить искажение структуры внешних стенок углеродных нанотрубок. Однако в данном случае наложение изображения

углеродной трубки и кластера оксида олова не позволяет детально проанализировать структуру поверхностных стенок МУНТ.

На Рисунке 3.2(г) приведено ПЭМ изображение границы контакта достаточно крупного кристаллита SnO_2 с поверхностью МУНТ. Видно, что внутренние слои стенки МУНТ обладают достаточно высокой степенью графитизации (участки, обозначенные цифрой 1). При этом, вблизи контакта углеродной нанотрубки с кристаллитом SnO_2 наблюдаются искажения структуры углеродных слоёв и их частичная аморфизация (участки, обозначенные цифрой 2). Однако стоит отметить, что указанные искажения структуры углеродных слоёв наблюдаются лишь в тонкой приграничной области (1 – 3 монослоя).

Приведенные результаты позволяют предположить, что наблюдаемые искажения кристаллической структуры поверхностных стенок углеродных нанотрубок при контакте с кластерами оксида олова могут быть связаны с различием коэффициентов линейного термического расширения (КТЛР) для данных сред. Формирование кластеров оксида олова происходит непосредственно на поверхности МУНТ, что приводит к контакту кристаллических решёток оксида олова и МУНТ. Значение КТЛР для кристаллического SnO_2 составляет $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [89]. Для многостенных углеродных трубок КТЛР существенно зависит от направления. КТЛР в продольном направлении имеет отрицательные значения, тогда как в направлении базальной плоскости значение данного коэффициента лежит в пределах $\sim 20 - 29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [176, 177]. Таким образом, КТЛР для МУНТ и SnO_2 различается в $\sim 5 - 7$ раз. Поскольку синтез композита методом CVD протекает в условиях повышенных температур ($\sim 300^\circ\text{C}$) то, при остывании на межфазных границах «МУНТ – оксид олова» возникают механические напряжения, которые могут приводить к наблюдаемым в ПЭМ изображениях локальным искажениям кристаллической структуры внешних слоёв МУНТ.

Анализ распределения химических элементов по поверхности композита, полученных методом EDX в режиме ПЭМ (Рисунок 3.4) показывает, что олово и кислород сосредоточены в композите преимущественно в составе крупных кластеров и практически полностью отсутствуют на открытых участках МУНТ

[171, 178, 179]. Это свидетельствует в пользу того, что при формировании композита методом CVD, оксид олова закрепляется на поверхности углеродных трубок, за счёт физической адсорбции на дефектных участках с последующим ростом и агрегацией в более крупные кластеры.

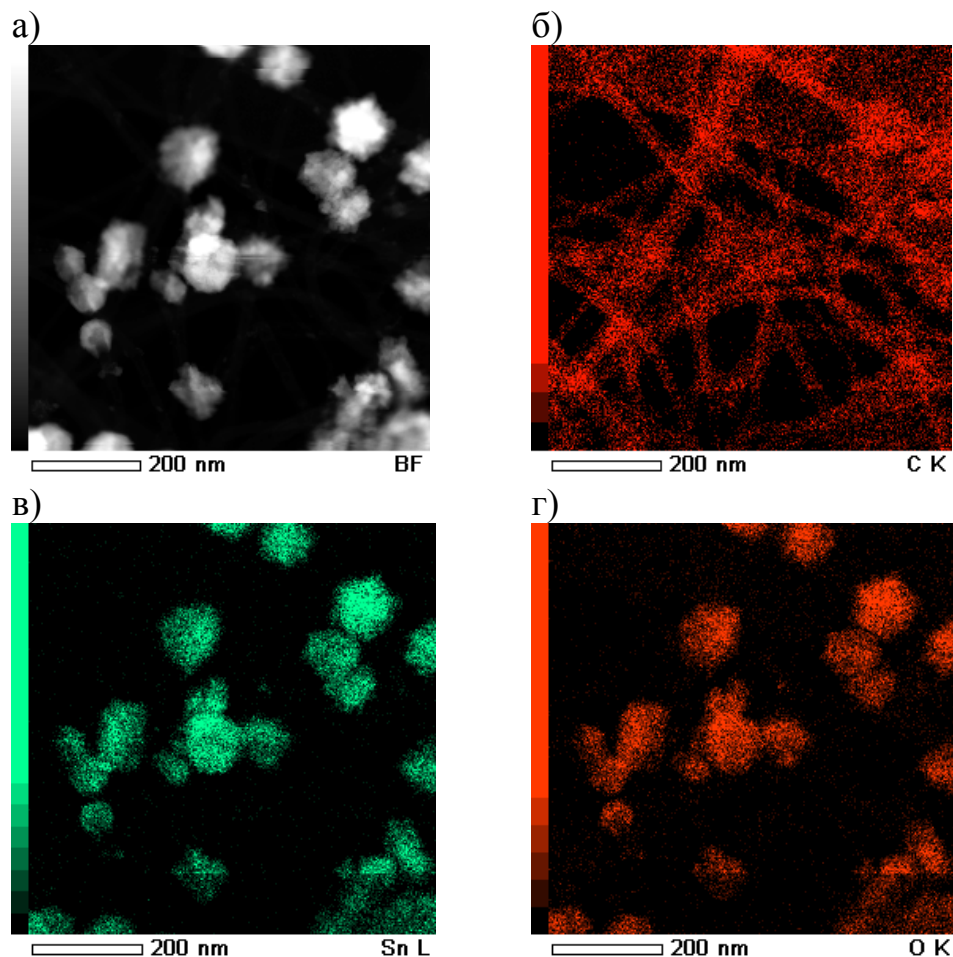


Рисунок 3.3 – ПЭМ изображение (а) и карты распределение химических элементов (б, в, г) по данным EDX, для композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD.

Результаты количественного элементного EDX анализа (с применением просвечивающего электронного микроскопа) для участка композита, приведенного на Рисунке 3.3, представлены в Таблице 3.2. Присутствие меди связано с сигналом от держателя образца. Видно, что значения концентраций основных элементов композита практически совпадают с результатами количественного анализа, которые были получены методом EDX с применением сканирующего электронного микроскопа (Таблице 3.1). Как видно из данных

Таблицы 3.2, в составе композита наблюдается небольшой избыток кислорода, свидетельствующий о некотором окислении поверхности МУНТ на участках, не покрытых кластерами оксида олова.

Таблица 3.2 – Результаты количественного анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD по данным EDX, полученных на просвечивающем электронном микроскопе

Концентрация, % ат.			
[C]	[O]	[Sn]	[Cu]
74,0	19,0	5,9	1,1
Концентрация, % масс.			
[C]	[O]	[Sn]	[Cu]
45,4	15,5	35,7	3,4

Наличие достаточно слабого сигнала кислорода на картинах распределения элементов на участках, соответствующих открытой поверхности МУНТ (Рисунок 3.3 (г)), связано, по-видимому, с окислением достаточно тонкого поверхностного слоя [171].

3.1.2 Морфология и структура композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом магнетронного распыления, по данным СЭМ и ПЭМ

На Рисунке 3.4 представлены СЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом магнетронного распыления. Видно, что в данном случае металлоксидный компонент распределяется по поверхности МУНТ в виде сплошного слоя на протяженных участках. Увеличение времени формирования композита приводит к постепенному росту диаметра МУНТ в поверхностном слое композита, за счет достаточно равномерного осаждения металлоксидного компонента композита на поверхность массива углеродных нанотрубок (Рисунок 3.4). При этом, в композитах, сформированных при большей длительности процесса магнетронного распыления, не наблюдается формирования каких-либо кластеров металлоксидного компонента в межтрубочном объеме массива МУНТ [175, 180]. Это позволяет говорить о высокой адгезии металлоксидного слоя к

поверхности углеродных нанотрубок, что зачастую является следствием химического взаимодействия оксидов металлов с поверхностью УНТ [15].

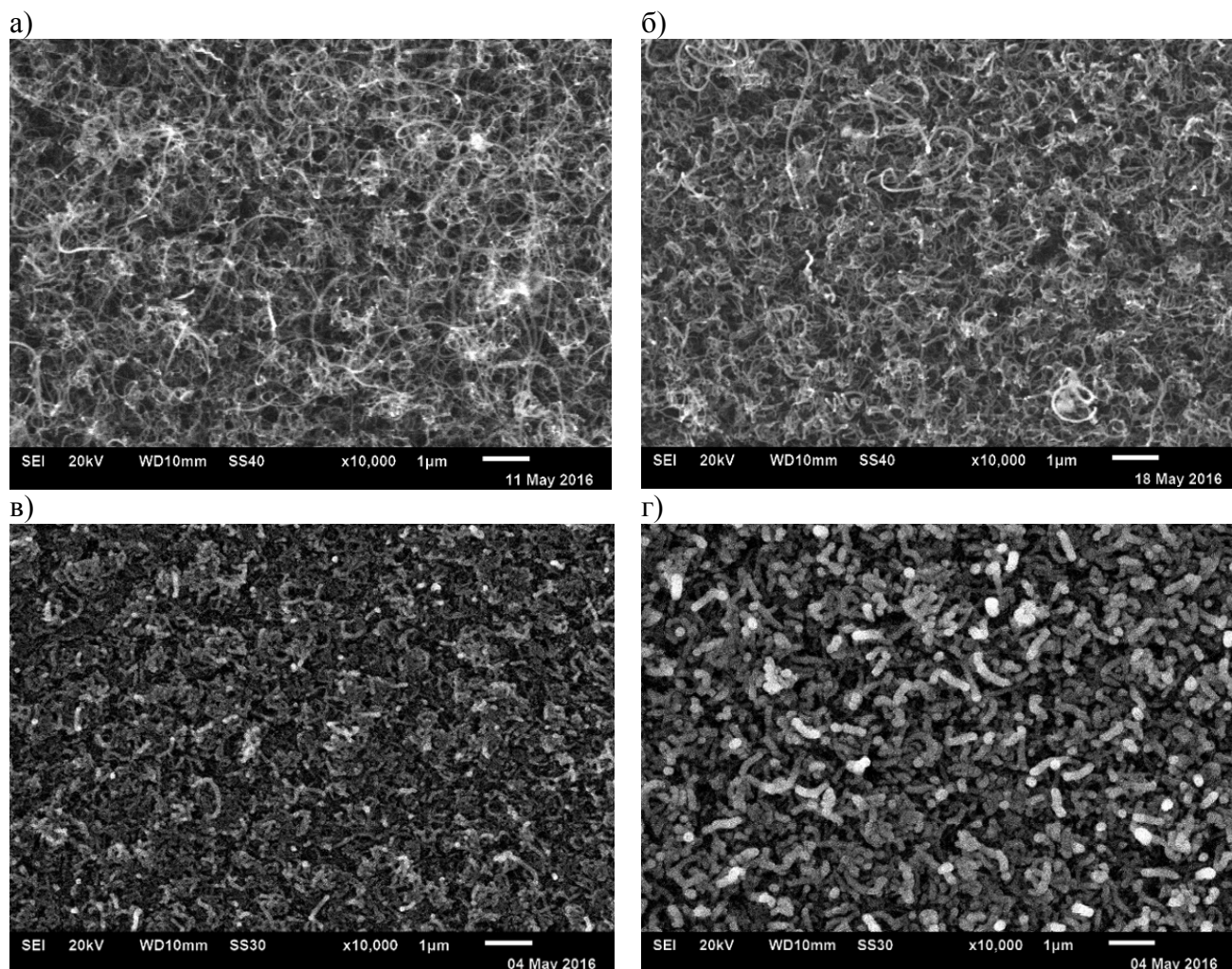


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР при различной длительности процесса распыления: (а) – 5 мин, (б) – 10 мин, (в) – 15 мин, (г) – 20 мин.

В Таблице 3.3 приведены результаты количественного EDX анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, синтезированного при 15 минутах процесса магнетронного распыления. Анализ был выполнен в 3 различных точках участка поверхности композита, приведённого на Рисунке 3.4(в). Наличие кремния в результатах количественного расчета обусловлено высокой глубиной анализа метода EDX при использовании сканирующего электронного микроскопа, и связано с сигналом от подложки. Как показывают результаты Таблицы 3.3.

химические элементы в композите равномерно распределены по поверхности. Из Рисунка 3.4(в) видно, что на поверхности сформированного композита углеродные нанотрубки покрыты сплошным слоем металлоксидного компонента. При этом, результаты количественного расчета (Таблица 3.3) свидетельствуют о достаточно низкой концентрации олова в составе композита. Это указывает на то, что осаждение металлоксидного компонента на поверхность МУНТ при формировании композита методом магнетронного распыления происходит преимущественно в поверхностном слое массива углеродных нанотрубок. Значительный избыток кислорода в составе композита позволяет говорить о достаточно сильном окислении углерода в стенках МУНТ в процессе магнетронного распыления.

Таблица 3.3 – Результаты количественного анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD по данным EDX, полученных на сканирующем электронном микроскопе

№ точки	Концентрация, ат %			
	[C]	[O]	[Sn]	[Si]
Точка 1	90,4	7,5	0,2	1,9
Точка 2	90,1	7,9	0,2	1,8
Точка 3	90,1	8,0	0,2	1,7

Высокая адгезия металлоксидного компонента к поверхности МУНТ в данном случае позволяет предполагать изменение структурно-химического состояния углерода в процессе магнетронного распыления, поскольку известно, что поверхность бездефектных УНТ имеет низкую смачиваемость к металлам и их оксидам [15]. В Главе 1 было показано, что энергия осаждаемых на подложку частиц при магнетронном распылении лежит в диапазоне $\sim 10 - 30$ эВ, а энергия обратно рассеянных атомов и ионов рабочего газа, которые также воздействуют на подложку может достигать ~ 100 эВ [125, 128, 129]. Следовательно, энергия частиц, воздействующих на поверхность МУНТ, превышает энергию

формирования вакансионных дефектов (энергия формирования моновакансии $\sim 7,8$ эВ) [139]. Таким образом, в процессе формирования композита методом магнетронного распыления вполне вероятными являются процессы смещения атомов углерода из узловых положений в графитовой структуре стенок МУНТ, формирование вакансий, междоузельных атомов и более крупных комплексов точечных дефектов (вакансионных кластеров), а также присоединение к указанным дефектам различных функциональных групп, что может приводить к повышению адгезии металлоксидного компонента к поверхности МУНТ.

В Таблице 3.4 представлены результаты определения эффективной толщины слоя металлоксидного компонента $h_{\text{эфф}}$, нм. Для расчёта значения $h_{\text{эфф}}$ применялась формула:

$$h_{\text{эфф}} = (D - D_0)/2,$$

где D - средний диаметр МУНТ, покрытых слоем SnO_x в композите, сформированном при определенном времени процесса МР, нм D_0 – средний диаметр углеродных нанотрубок в исходном массиве, нм (см. Гл. 2). Из данных Таблицы 3.4 видно, что на начальных этапах процесса магнетронного распыления (5 и 10 мин) толщина металлоксидного слоя на поверхности МУНТ увеличивается достаточно медленно и средний диаметр нанотрубок, покрытых слоем оксида олова увеличивается незначительно. При увеличении времени магнетронного распыления до 15 мин наблюдается значительный рост среднего диаметра углеродных нанотрубок, покрытым слоем оксида олова (Таблица 3.4 и Рисунок 3.5).

Полученный результат свидетельствует о том, что на начальных этапах магнетронного распыления (5 мин и 10 мин) осаждение металлоксидного слоя на относительно бездефектную поверхность МУНТ затруднено отсутствием структурных дефектов, являющихся местами закрепления олова и его оксидов. Это приводит к тому, что осаждение металлоксидного компонента композита на начальных этапах носит островковый характер и слой оксида олова на поверхности нанотрубок не является сплошным.

Постепенное накопление структурных дефектов и окисление поверхностных стенок МУНТ в процессе магнетронного распыления приводит к повышению адгезии осаждаемого металлооксидного компонента. Наглядно это демонстрирует гистограмма, приведённая на Рисунке 3.5, которая показывает резкий нелинейный рост толщины слоя при увеличении времени синтеза от 10 мин до 15 мин

Таблица 3.4 – Оценка толщины слоя оксида олова на поверхности МУНТ в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных с различным временем распыления

	Толщина, нм			$h_{\text{эфф}}$, нм
	D (max)	D(min)	Dсред	
МУНТ	48	29	39	-
$\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (5 мин)	51	34	41	1,0
$\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (10 мин)	57	39	44	2,5
$\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (15 мин)	121	69	86	23,5
$\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (20 мин)	180	117	152	56,5

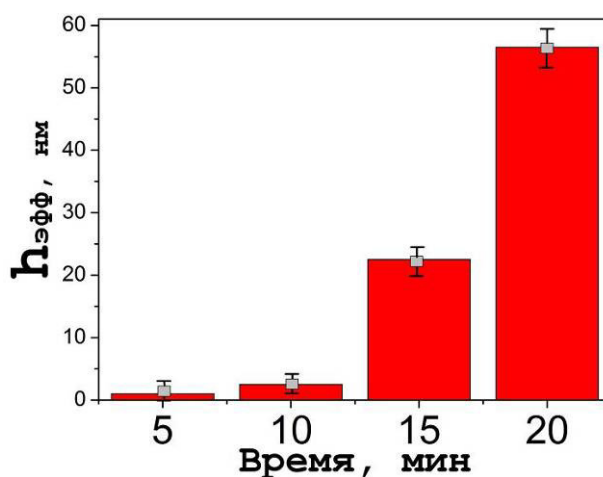


Рисунок 3.5 – Гистограмма зависимости эффективной толщины слоя оксида олова на поверхности МУНТ в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР, по данным СЭМ.

На Рисунке 3.6 представлены ПЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных в течение 5 и 10 минут процесса магнетронного распыления.

Результаты хорошо согласуются с данными СЭМ. Видно, что слой металлооксидного компонента на поверхности МУНТ при коротком синтезе (5 мин) на отдельных участках носит островковый характер (Рисунке 3.6(б)). При увеличении времени формирования композита (10 мин) на протяженных участках отдельных МУНТ наблюдается формирование сплошного и достаточно равномерного по толщине слоя металлооксидного компонента [181, 182].

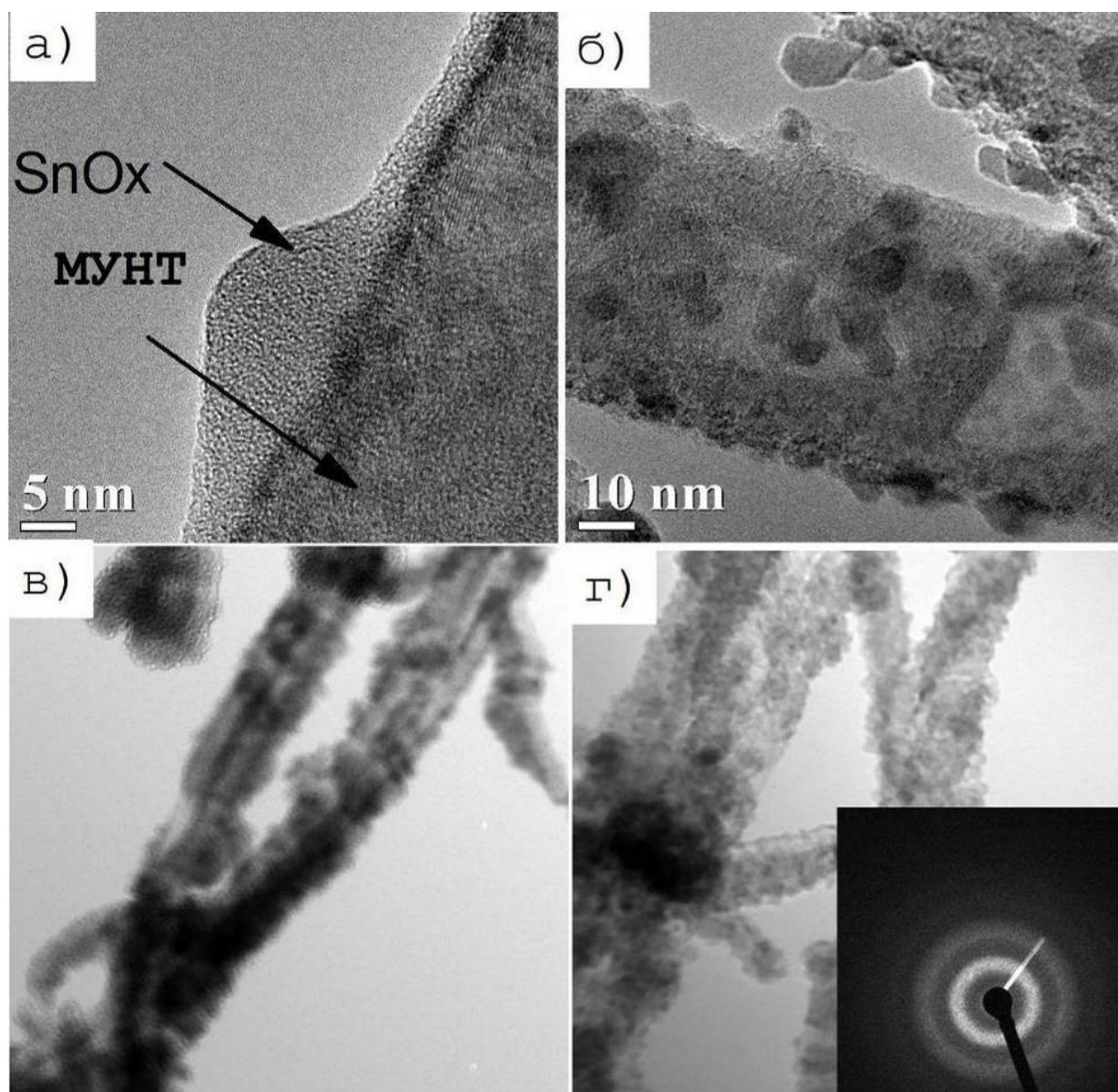


Рисунок 3.6 – ПЭМ изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных при различной продолжительности процесса магнетронного распыления:

(а), (б) – 5 мин; (в), (г) – 10 мин.

Из Рисунка 3.6(а) видно, что на внешней стенке МУНТ вблизи межфазной границы наблюдается наличие слоя, толщиной ~ 2 нм, отличающегося по структуре от графитизированных стенок углеродной трубки. Это может указывать на формирование переходного слоя и позволяет предполагать химическое взаимодействие между компонентами композита. Наличие данного переходного слоя на межфазной границе свидетельствует в пользу предположения о формировании структурных дефектов в поверхностных стенках углеродных нанотрубок в процессе синтеза композита методом МР.

Вид картины электронной микродифракции, приведенной на вставке Рисунка 3.6(г), указывает на отсутствие кристаллической структуры в металлоксидном слое, покрывающем МУНТ. Об этом говорит наличие широких диффузных гало и отсутствие каких-либо четких рефлексов на микродифрактограмме. По-видимому, неравновесность процессов распыления мишени металлического олова и последующего осаждения на поверхность МУНТ, в сочетании с неоднородностью окисления атомов Sn кислородом, присутствующем в составе рабочего газа, приводит к отсутствию кристаллической структуры осаждаемого на поверхность МУНТ металлоксидного слоя [181].

3.1.3 Анализ состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ по данным электронной оже-спектроскопии

Использованные в предыдущих параграфах настоящей Главы методы количественного анализа состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и магнетронного распыления являются интегральными и усредняют результаты по достаточно большому объему композитного материала. В настоящем параграфе с целью определения состава металлоксидного компонента, осажденного на поверхность МУНТ в сформированных композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, был применен метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Как было показано в Главе 2, данный метод анализа обладает высокой локальностью по глубине ($\sim 3\text{-}5$ нм) и площади ($\sim 6 \text{ мкм}^2$).

Типичные ЭОС спектры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР, измеренные в диапазоне кинетических энергий $\sim 200\text{--}550$ эВ приведены на Рисунке 3.7. В спектре композита, полученного методом CVD (Рисунок 3.7, кривая 1), наблюдаются линии, соответствующие оже переходам углерода C KLL (~ 262 эВ), олова Sn MNN (~ 430 эВ) и кислорода O KLL (~ 510 эВ). В ЭОС спектре композита, полученного методом магнетронного распыления (Рисунок 3.7, кривая 2), наблюдаются аналогичные линии оже-переходов углерода, олова и кислорода. Однако в данном случае интенсивность линий олова и кислорода значительно выше. Кроме того, в спектре наблюдаются также линии менее интенсивных оже-переходов Sn на энергиях связи ~ 315 эВ и ~ 360 эВ. Это обусловлено формированием сплошного слоя металлоксидного компонента на поверхности МУНТ в данном композите.

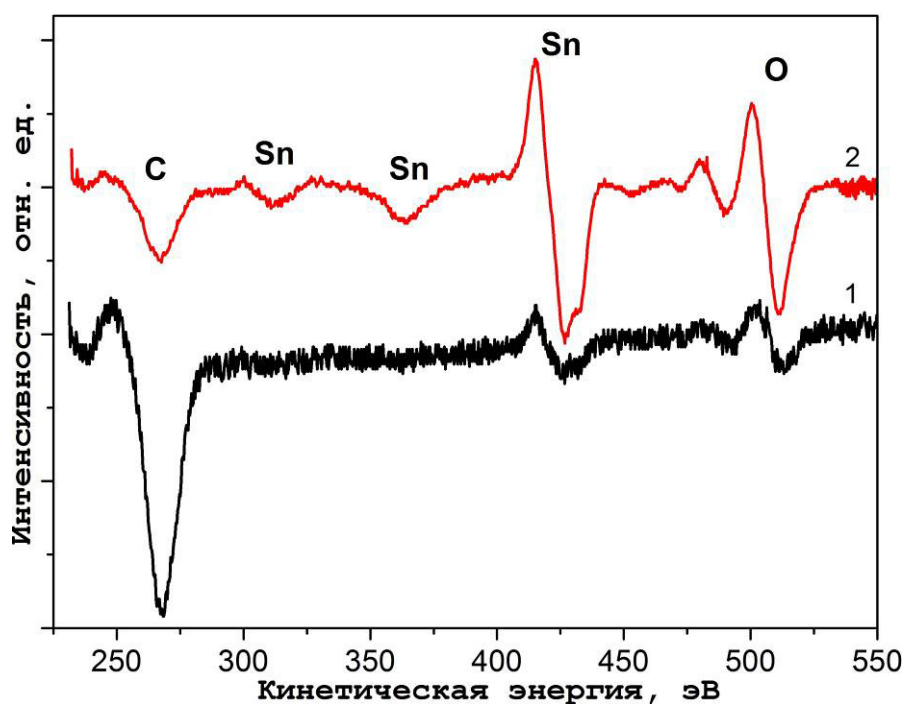


Рисунок 3.7 – ЭОС спектры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$: (1) – сформированного методом CVD (2)– сформированного методом магнетронного распыления.

В Таблице 3.5 представлены результаты количественного элементного анализа композитов, выполненного по приведенным ЭОС спектрам. Как видно из данных Таблицы 3.5, в поверхностном слое композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$,

сформированного методом CVD, наблюдается достаточно низкая концентрация кислорода и олова, что обусловлено наличием достаточно большого количества открытых участков МУНТ, не покрытых кластерами оксида олова. При этом отношение атомарных концентраций $[O]/[Sn]$ позволяет говорить, что состав оксида олова в кластерах металлоксидного компонента данного композита близок к диоксиду олова.

Таблица 3.5 – Результаты количественного элементного анализа композитов SnO_x /МУНТ по данным ЭОС

Метод формирования композита	Концентрация, ат. %			$[O]/[Sn]$
	[C]	[O]	[Sn]	
CVD	89,6	3,8	6,6	1,74
MP	22,8	29,7	47,5	0,63

В поверхностном слое композита SnO_x /МУНТ, сформированного методом MP, наблюдается более высокая концентрация олова и кислорода (Таблица 3.5), что обусловлено морфологией данного композита. При этом достаточно низкое значение отношения $[O]/[Sn]$ позволяет говорить о значительном дефиците кислорода в составе металлоксидного компонента и предположить наличие нестехиометрических оксидов SnO_{1-x} , а также олова в металлическом состоянии [181]. Недостаток кислорода в оксиде олова при нанесении его методом магнетронного распыления на другие пористые подложки (por-Si) наблюдался нами также в работах [183, 184].

Таким образом, проведенные в § 3.1 исследования композитов SnO_x /МУНТ, синтезированных методами CVD и MP, позволили получить информацию о структуре, морфологии и составе получаемых композитов. Показано, что при использовании для осаждения оксида олова метода CVD не происходит значительного увеличения дефектности структуры МУНТ. Вследствие этого осаждение оксида олова носит кластерный характер, при котором на начальных

этапах формирования композита осаждение оксида олова происходит на наиболее дефектных участках поверхности МУНТ (на существующих структурных дефектах). Дальнейшее увеличение оксида олова на поверхности МУНТ происходит путем увеличения и агломерации мелких кластеров, формирующихся на первоначальных этапах синтеза. Формируемые на поверхности МУНТ металлоксидные кластеры обладают поликристаллической структурой тетрагонального SnO_2 , с небольшими включениями аморфных нестехиометрических оксидов SnO_x .

В случае формирования композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления металлоксидный слой равномерно осаждается на поверхность МУНТ в виде сплошного слоя на протяженных участках. Это позволяет говорить о высокой адгезии между осажденным слоем нестехиометрического оксида олова и поверхностью углеродных нанотрубок. Методом ЭОС установлено, что оксид олова в данном случае обладает значительным дефицитом кислорода: присутствует большое количество оксида Sn(II) , а также включения металлического Sn . При этом избыток кислорода в результатах количественного EDX анализа композитов, полученных методом МР, свидетельствует об окислении углерода в стенках МУНТ. Результаты анализа ПЭМ изображений показали наличие дефектного переходного слоя на межфазной границе «оксид олова – МУНТ». Эти результаты позволяют говорить, что воздействие высокоэнергетических частиц олова, осаждаемого на поверхность углеродных трубок, а также атомов и ионов рабочего газа приводит к увеличению степени дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ, вследствие чего происходит также частичное окисление углерода. Обнаружена значительная нелинейность увеличения толщины слоя на поверхности МУНТ при увеличении времени формирования композита методом МР, что, по-видимому, обусловлено постепенным накоплением структурных дефектов и окислением углерода во внешних стенках МУНТ.

Полученные в настоящем параграфе результаты позволили определить оптимальные режимы формирования композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ для проведения

анализа их электронной и атомной структуры и исследования межфазных интерфейсов «оксид олова – МУНТ» поверхностно-чувствительными методами XPS и XANES.

3.2 Электронная и атомная структура композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и магнетронного распыления, по данным XPS и XANES

Для анализа атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР, на основании данных ПЭМ и СЭМ, приведённых в предыдущем параграфе были выбраны режимы синтеза композитов, наиболее подходящие для их анализа с применением поверхностно-чувствительных методов XPS и XANES. Для композитов, сформированных методом CVD, были выбраны композиты, полученные при испарении навесок кристаллогидратов SnCl_4 с массой, различающейся в 2 раза (Режимы 1 и 2 (см. Гл 2)) Для композитов, сформированных методом МР целесообразным является исследовать композиты, сформированные при 5 минутном и 10 минутном процессе формирования (Режимы 1 и 2), поскольку значение эффективной толщины металлоксидного слоя на поверхности МУНТ, определенные в предыдущем параграфе для указанных режимов, позволяют проводить анализ состояния как металлооксидного слоя, так и структурно-химического состояния межфазной границы «МУНТ – оксид олова».

3.2.1 Данные XANES

Исследование структуры и химического состояния углерода методом XANES в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР проводилось путём сравнительного анализа спектров С К-края поглощения композитов со спектрами исходных массивов МУНТ. Напомним, что эффективная глубина анализа данного метода составляет ~15 - 20 нм [60].

На Рисунке 3.8(а) приведены XANES спектры К-края углерода (C 1s) исходного массива МУНТ, а также композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР при использовании различных режимов синтеза. На Рисунке

3.8(б) представлены более подробные фрагменты спектров МУНТ и композитов, приведенных на Рисунке 3.8(а).

Форма XANES спектра углерода исходного массива МУНТ (Рисунок 3.8(а), кривая 1) свидетельствует о достаточно высокой степени графитизации углерода в стенках исходных МУНТ. Наблюдается интенсивный и достаточно узкий резонанс (А), отвечающий $\pi^*(C=C)$ -состояниям углерода (энергия фотонов $\sim 285,3$ эВ) [37, 39, 181, 185]. В структуре $\sigma^*(C=C)$ -резонанса (ВС) отмечается наличие тонкой структуры (энергия фотонов $\sim 292,1$ эВ) [65,154]. Положения и форма $\pi^*(C=C)$ - и $\sigma^*(C=C)$ -резонансов в данном спектре соответствует спектрам sp^2 -гибридизированного углерода, известным из литературы [37, 39, 65].

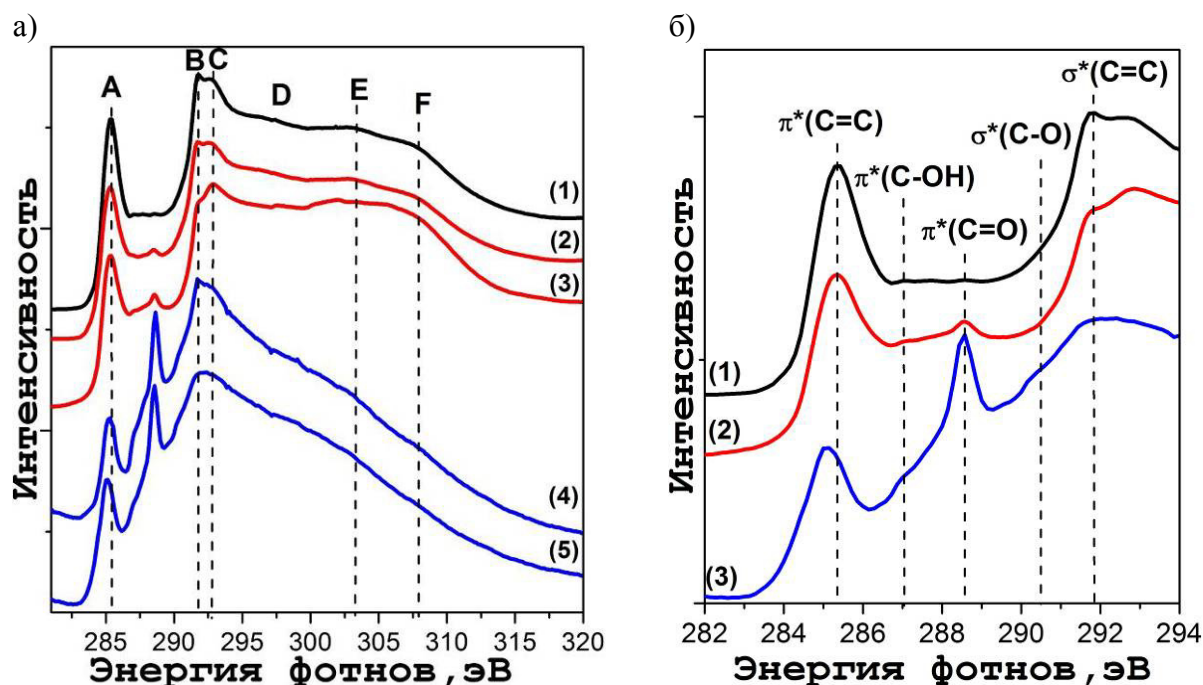


Рисунок 3.8 – (а) – XANES спектры К-края углерода (C 1s): (1) – исходного массива МУНТ, (2) и (3) – композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методом CVD с различными режимами (Режимы 1 и 2, соответственно), (4) и (5) – композита SnO_x /МУНТ, сформированных методом магнетронного распыления при различных режимах (Режимы 1 и 2, соответственно); (б) – C К спектры углерода в диапазоне 282-295 эВ: (1) – исходных МУНТ, (2) - композита SnO_x /МУНТ, сформированного методом CVD (режим 2), (3) - композита SnO_x /МУНТ, сформированных методом МР (режим 2).

Хорошо разрешенная структура XANES спектра исходного массива МУНТ в высокоэнергетической области края поглощения, а именно: наличие отдельных спектральных особенностей (E) и (F) на энергиях фотонов $\sim 303,7$ эВ и $\sim 307,8$ эВ также указывает на высокую степень дальнего порядка графитовой структуры в стенках исходных МУНТ [37, 186].

Спектры К-края углерода композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD при использовании различных режимов синтеза (Рисунок 3.8(а), кривые 2 и 3), обладают формой, аналогичной форме спектра исходного массива МУНТ. Однако, в спектрах композитов, сформированных методом CVD, наблюдаются определенные особенности, свидетельствующие о некоторых изменениях структуры и химического состояния углерода в стенках МУНТ. Общей особенностью, наблюдаемой в спектрах данных композитов, является наличие дополнительного максимума на энергии фотонов $\sim 288,7$ эВ, который отвечает $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ -состояниям углерода. Наличие данного максимума свидетельствует о достаточно слабом окислении поверхности МУНТ за счёт формирования двойных углерод-кислородных химических связей: карбонильных ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильных групп (COOH) [57, 82, 85, 185]. Формирование указанных кислородсодержащих групп, вероятнее всего, происходит при окислении структурных дефектов, присутствующих на исходных МУНТ, в частности, краёв графеновых плоскостей, выходящих на поверхность, дефектов, связанных с присутствием азота [169, 170], и не приводит к значительным изменениям структуры и химического состояния углерода в стенках МУНТ.

Сравнение XANES спектров углерода исходного массива МУНТ со спектрами композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD при различных режимах (Рисунок 3.8(а), кривые 1-3) показывает, что увеличение количества олова приводит к некоторому изменению формы углеродного спектра (Рисунок 3.8(а), кривая 3). Наблюдается понижение интенсивности $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (A), снижение тонкой структуры спектра в области $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (BC) и высокоэнергетической области спектра поглощения (E)-(F), а также некоторое увеличение интенсивности сигнала в диапазоне энергий фотонов ~ 300

– 310 эВ. При этом важно отметить, что интенсивность максимума, отвечающего $\pi^*(C=O)$ -состояниям углерода, при изменении режима синтеза изменяются незначительно (Рисунок 3.8(а), кривые 2 и 3). Это позволяет утверждать, что указанные выше изменения формы спектра поглощения углерода для композита с более высоким содержанием оксида олова, не связаны с дополнительным окислением поверхности МУНТ, а обусловлены увеличением количества кластеров на поверхности МУНТ. Наиболее вероятно, что изменения электронной структуры углерода в данном случае связаны с локальными искажениями структуры внешних стенок МУНТ вблизи межфазных интерфейсов. Отметим, что наличие локальных искажений структуры МУНТ наблюдались по данным ПЭМ в композитах, сформированных методом CVD (см. § 3.1).

Форма XANES C-K спектров композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методом МР (Рисунок 9(а), кривые 4 и 5) существенно отличаются от спектров исходного массива МУНТ. При этом спектры композитов, сформированных при различных режимах магнетронного распыления, практически идентичны, что говорит о близком структурном и химическом состоянии углерода в стенках МУНТ. В спектров данных композитов наблюдается значительное снижение относительной интенсивности $\pi^*(C=C)$ -резонанса (А) и сдвиг его максимума в низкие энергии фотонов на значение $\sim 285,1$ эВ. При этом, отмечается снижение контраста тонкой структуры $\sigma^*(C=C)$ -резонанса (ВС). В высокоэнергетической области спектра поглощения (Е)–(F) наблюдается снижение интенсивности и «размытие» тонкой структуры спектра. Всё это указывает на значительное искажение графенового порядка в стенках МУНТ и формирование большого количества дефектов структуры в стенках углеродных нанотрубок (межслоевых атомов, вакансионных кластеров, sp^3 -гибридизированных атомов углерода) [37, 181]. Кроме этого, данные спектры обладают развитой структурой в энергетическом диапазоне энергии фотонов $\sim 286 - 291$ эВ, что указывает на наличие большого количества углерод-кислородных химических связей различного типа.

Для анализа углерод-кислородных химических связей, формируемых в поверхностном слое композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР, обратимся к Рисунку 3.8 (б) (кривая 3). Видно, что в данной области спектра поглощения наблюдаются дополнительные спектральные особенности, расположенные на энергиях фотонов 286,4 эВ, 288,7 эВ и 290,4 эВ. Наиболее интенсивный максимум на энергии фотонов 288,7 эВ соответствует π^* -резонансу углерода в составе двойных ($\text{C}=\text{O}$)-связей и указывает на наличие карбоксильных, карбонильных функциональных групп ($\text{C}=\text{O}$, COOH) [57, 82, 85, 181, 185]. Максимум на энергии фотонов 286,3 эВ отвечает $\pi^*(\text{C}-\text{OH})$ состояниям углерода, в составе гидроксильных и фенольных ($\text{C}-\text{OH}$) групп. Состояния в диапазоне энергии фотонов $\sim 290 - 291$ эВ соответствует $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ состояниям углерода в составе гидроксидных ($\text{C}-\text{OH}$), эфирных ($\text{C}-\text{O}$), эпоксидных ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$) и карбонатных групп ($-\text{CO}_3$) [82, 86 – 88, 161, 165 – 167]. Высокая интенсивность в диапазоне спектра, отвечающего $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$, а также наличие определенной локальной особенности на энергиях фотонов 290,4 эВ позволяет предполагать возможное формирование химических связей на межфазных границах композита ($\text{Sn}-\text{O}-\text{C}$ связей). Отметим, что в работах [157, 161], было показано, что формирование гетерофазных химических связей ($\text{Me}-\text{O}-\text{C}$) при взаимодействии неполных оксидов металлов с поверхностью УНТ или графена, наиболее вероятно реализуется с участием кислородсодержащих функциональных групп, содержащих одинарные углерод-кислородные химические связи: гидроксидных ($\text{C}-\text{OH}$) эпоксидных ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$) групп. Кроме того, в работе [154] при формировании ковалентных $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}$ связей в спектре поглощения углерода наблюдалось формирование локальной спектральной особенности, расположенной на энергии 290,4 эВ.

Таким образом, результаты анализа структуры и химического состояния углерода по данным XANES указывают на значительное увеличение дефектности структуры и окисление углерода в стенках МУНТ при формировании композитов методом МР. Это, как уже отмечалось ранее, связано с достаточно высокой энергией осаждаемых на поверхность МУНТ частиц Sn и его оксидов, способной

приводить к формированию вакансий и вакансионных кластеров. Происходит увеличение количества оборванных химических связей и дважды координированных атомов углерода в поверхностных слоях МУНТ. Присутствие кислорода в составе рабочего газа в процессе магнетронного распыления приводит к его закреплению на формируемых дефектах, повышая тем самым вероятность формирования Sn-O-C химических связей на межфазных интерфейсах композита. Напомним, что вероятное химическое взаимодействие на межфазных границах композитов, полученных методом магнетронного распыления, было предположено по результатам ПЭМ и СЭМ анализа, показавшего хорошую адгезию металлоксидного компонента, а также присутствие дефектного переходного слоя в стенках МУНТ вблизи межфазных интерфейсов «МУНТ – оксид олова».

Исследование структуры и химического состояния металлоксидного компонента в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ проводились путём анализа XANES спектров Sn M-края поглощения (Sn 3d). В качестве эталонных спектров были измерены спектры порошков кристаллических оксидов олова SnO и SnO_2 . На Рисунке 3.10 представлены спектры XANES Sn M-края эталонных образцов порошков кристаллических оксидов олова SnO и SnO_2 с естественным поверхностным оксидом, а также композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР при различных режимах синтеза. Спектры эталонов кристаллических оксидов олова SnO и SnO_2 (Рисунок 3.10, кривые 1 и 2) по форме соответствуют спектрам кристаллических оксидов олова известных из литературы [109, 113]. В указанных спектрах наблюдаются хорошо разрешенные по энергиям характерные спектральные особенности, свидетельствующие о наличии дальнего порядка в структуре эталонных оксидов олова: (A), (B) и (C), (энергии фотонов ~491 эВ, ~493 эВ, ~495 эВ соответственно) формирующие M₅-край поглощения, а также особенности (D) и (E) (энергии фотонов ~499 эВ и ~502 эВ соответственно), относящиеся к M₄-краю поглощения. Как видно, (Рисунок 3.10) энергетические расстояния между резонансами поглощения (A) и (B), а также (D) и (E) в XANES спектрах эталонных кристаллических оксидов SnO и

SnO_2 различаются. Данные об энергетических положениях указанных резонансов приведены в Таблице 3.6. Видно, что значение энергетического расстояния между основными максимумами $\Delta(\text{AB})$ и $\Delta(\text{DE})$ в M_5 -и M_4 -краях поглощения в XANES спектрах кристаллического монооксида SnO олова несколько ниже ($\sim 0,4$ эВ), чем в спектре кристаллического диоксида олова SnO_2 (Таблица 3.6). Отметим, что значения энергетического расстояния между основными резонансами в спектрах рентгеновского поглощения, используются для анализа ближнего порядка и химического состояния различных химических элементов [57-59].

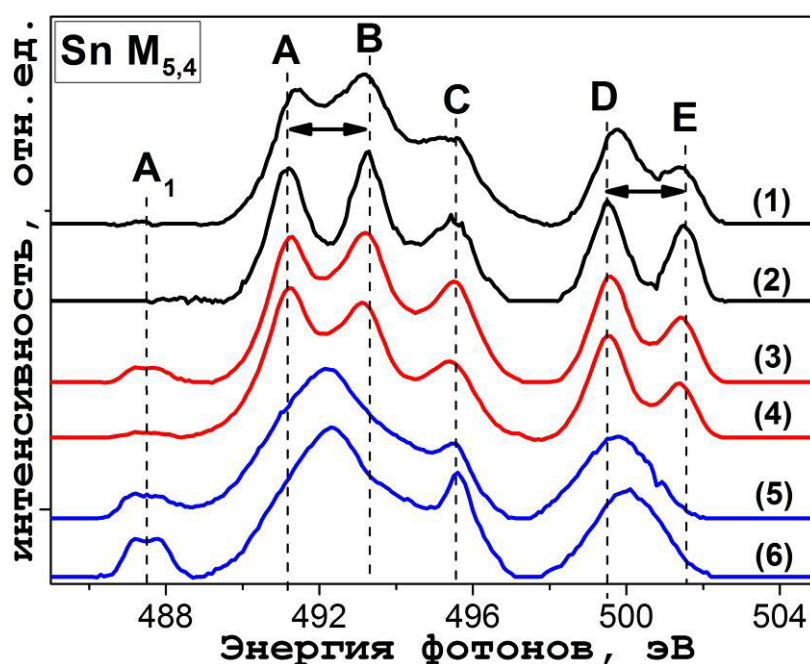


Рисунок 3.9 – XANES Sn M-край (Sn 3d): (1) – кристаллического SnO ; (2) – кристаллического SnO_2 ; (3) и (4) – композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD (режимы 1 и 2 соответственно), (5) и (6) – композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР (режимы 1 и 2 соответственно).

Спектры рентгеновского поглощения Sn M-края композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD при различных режимах синтеза (Рисунок 3.9, кривые 3 и 4) обладают формой, схожей со спектрами кристаллических оксидов. Наблюдается присутствие достаточно хорошо разрешенных по энергиям фотонов максимумов (A), (B) и (C) и (D) и (E). Это указывает на наличие дальнего порядка

в кристаллической структуре оксида олова. Как видно (Рисунок 3.9, Таблица 3.6) энергетические положения указанных максимумов (и расстояния между ними) практически совпадает с положениями для спектра кристаллического SnO_2 .

Таблица 3.6 – Характеристики XANES спектров Sn M-края олова эталонных кристаллических оксидов SnO и SnO_2 , а также композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD

Образец	(A), эВ	(B), эВ	(E), эВ	(F), эВ	$\Delta(\text{AB})$, эВ	$\Delta(\text{DE})$, эВ
SnO	491,3	493,1	499,8	501,4	1,6	1,6
SnO_2	491,2	493,2	499,5	501,5	2,0	2,0
$\text{SnO}_x/\text{МУНТCVD}$	491,2	493,2	499,5	501,5	2,0	2,0

В XANES Sn M спектрах композитов, сформированных методом CVD при различных режимах (Рисунок 3.9, кривые 3 и 4), наблюдается присутствие дополнительного максимума (A_1) в предкраевой области спектра на энергии фотонов $\sim 487,5$ эВ. Наличие данного максимума указывает на присутствие дефектов и оборванных химических связей, обусловленных недостатком кислорода в структуре оксида (кислородных вакансий) [109, 113, 185, 187]. Отметим, что рост интенсивности максимума (C) на энергии фотонов (~ 495 эВ) также связан с присутствием вакансий кислорода в структуре оксида олова поскольку данный максимум является наложением высокоэнергетической области M_5 -края поглощения и предкраевой «вакансионной» особенности M_4 -края поглощения («аналога» особенности (A_1)) [113, 187] Кроме того, в спектрах композитов, полученных методом CVD, наблюдается определённое уширение основных резонансов поглощения, по сравнению со спектром эталонного SnO_2 (Рисунок 3.9).

Опираясь на данные ПЭМ (см. § 3.1.1), можно сказать, что в данном случае дефектность структуры оксида олова обусловлена наличием наряду с кристаллическим SnO_2 также и аморфных включений оксида олова в кластерах, осаждённых на поверхность МУНТ. Кроме этого, присутствие кислородных вакансий связано также с наномасштабными размерами оксидных кластеров,

распределенных по поверхности МУНТ. Это приводит к увеличению доли поверхностных регибридизированных атомов олова ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) [89]. Сравнение спектров композитов, сформированных методом CVD при использовании различных режимов (Рисунок 3.9, кривые 3 и 4), показывает, что в спектре композита с большим содержанием оксида олова наблюдается снижение интенсивности «вакансионных» максимумов (A_1) и (C). Вероятно, это связано с увеличением размеров кластеров и снижением относительного вклада в общий сигнал от регибридизированных атомов олова на поверхности металлооксидных кластеров.

Спектры Sn M-края композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР (Рисунок 3.9, кривые 5 и 6)), существенно отличаются от спектров кристаллических оксидов олова. В энергетических диапазонах, соответствующих Sn M_5 - и Sn M_4 -краям поглощения, спектры не обладают тонкой структурой и представлены широкими слабоструктурированными линиями с локальными максимумами на энергиях фотонов $\sim 492,3$ эВ и ~ 500 эВ соответственно. Кроме того присутствуют достаточно высокоинтенсивные «вакансионные» максимумы (A_1) и (C). Наблюдаемая форма спектров указывает на отсутствие кристаллической структуры и значительный дефицит кислорода в составе металлооксидного слоя на поверхности МУНТ [181, 187]. Отметим, что данный вывод хорошо коррелирует с результатами, полученными в § 3.1.

В целом, спектры Sn M-края композитов, сформированных при различном времени магнетронного распыления обладают близкой формой, однако, как видно (Рисунок 3.9, кривые 5 и 6) в данных спектрах значительно различается интенсивность «вакансионных» линий (A_1) и (C). Важно отметить, что интенсивность вакансионного максимума A_1 повышается при увеличении толщины слоя на поверхности МУНТ (Рисунок 3.9, кривые 5 и 6). Это позволяет говорить о более сильном окислении олова в тонком слое, что может быть обусловлено, в том числе, взаимодействием аморфного нестехиометрического оксида олова с кислородом, входящим в состав одинарных углерод-кислородных химических цепочек, присутствующих в большом количестве в стенках МУНТ

после магнетронного распыления. Как известно, присутствие гидроксильных, эфирных, эпоксидных и карбонатных групп [157, 161] значительно увеличивают вероятность химического взаимодействия между поверхностью sp^2 -углерода с оксидами металлов.

Отметим, что результаты XANES анализа структуры и состава композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методами CVD и магнетронного распыления хорошо согласуются с результатами ПЭМ, EDX, ЭОС приведенных в §3.1.

3.2.2 Данные XPS

Анализ состояния углерода в составе композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методами CVD и МР, проводился по спектрам XPS линии C 1s. В качестве эталона сравнения был использован спектр C 1s исходного массива МУНТ (Рисунок 3.10).

В соответствии с работами [65, 45 - 50] спектр C1s исходного массива МУНТ была разложен на 5 компонентов (Рисунок 3.10). Значения относительной интегральной площади данных компонентов приведены в Таблице 3.6. Наиболее интенсивный компонент, с максимумом на энергии связи 284,8 эВ, соответствует графитизированному углероду в составе стенок МУНТ ($C=C(sp^2)$) [65, 169, 170]. Относительная доля данного компонента составляет $\sim 69,8$ %. Компонент, с максимумом на энергии 285,4 эВ связан с наличием структурных дефектов в стенках МУНТ (например, $C-C(sp^3)$, неароматических $C=C$ связей), а также наличием (C-H)-связей [65, 45 - 50, 179, 188]. Доля данного компонента составляет $\sim 21,9$ %.

Компонент спектра, с максимумом на энергии связи $\sim 286,8$ эВ, отвечает углероду в C-O связях в составе фенольных и эпоксидных групп (C-OH, C-O-C, O-C-O и т.д) [65, 45 - 50, 179, 188]. Вклад этого компонента в суммарную интенсивность линии составляет $\sim 5,1$ %. Высокоэнергетические компоненты спектра с максимумами на энергиях связи ~ 289 эВ и ~ 290 эВ отвечают углероду, входящему в состав карбоксильных ($C=O$) и карбонильных групп ($COOH$) соответственно [65, 45 - 50].

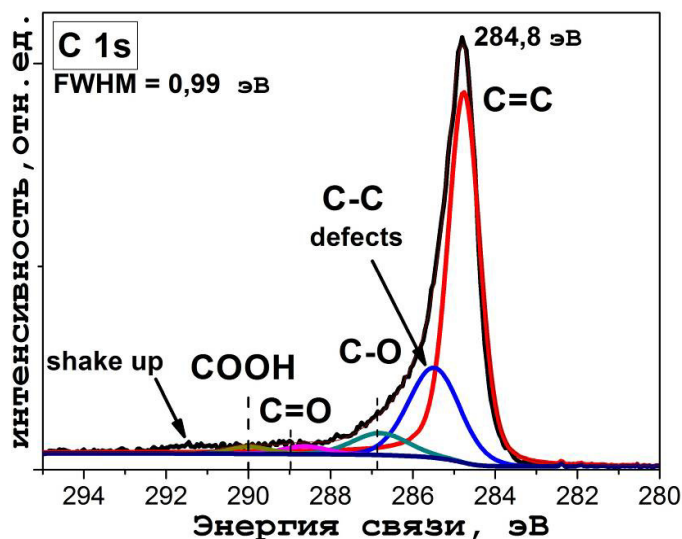


Рисунок 3.10 – XPS спектр углерода C 1s с разложением на компоненты исходного массива МУНТ.

Суммарная доля данных компонентов спектра составляет $\sim 3,2$ %. Также в углеродном спектре исходного массива МУНТ наблюдается наличие особенности с центром на энергии $\sim 291,5$ эВ, которая является так называемым «shake up» сателлитом, наличие которого характерно для спектров материалов состоящих из упорядоченного sp^2 -гибридизированного углерода [31 – 33, 188]. Таким образом, положение и форма линии, значение полуширины, а также интенсивности компонентов углеродного спектра свидетельствуют о достаточно высокой степени графитизации углерода в стенках исходных МУНТ. Это хорошо коррелирует с результатами XANES.

На Рисунке 3.11 приведены XPS C 1s спектры композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методами CVD и магнетронного распыления, с разложением на компоненты. Значения относительных интегральных площадей компонентов спектров приведены в Таблице 3.7. Спектр C 1s композита, сформированного методом CVD (Рисунок 3.11(a)), по форме достаточно близок к спектру углерода исходного массива МУНТ (Рисунок 3.10). Однако, в спектре композита наблюдается увеличение полуширины линии относительно значения полуширины линии спектра исходных МУНТ, которое составляет $\sim 0,2$ эВ. Как показывают результаты разложения спектра данного композита (Таблица 3.7), наблюдается некоторое увеличение интенсивности компонента, отвечающего «дефектным»

углерод-углеродным связям, а также компонентов, соответствующих углероду в составе одинарных (C-O) и двойных углерод-кислородных связей (C=O и COOH).

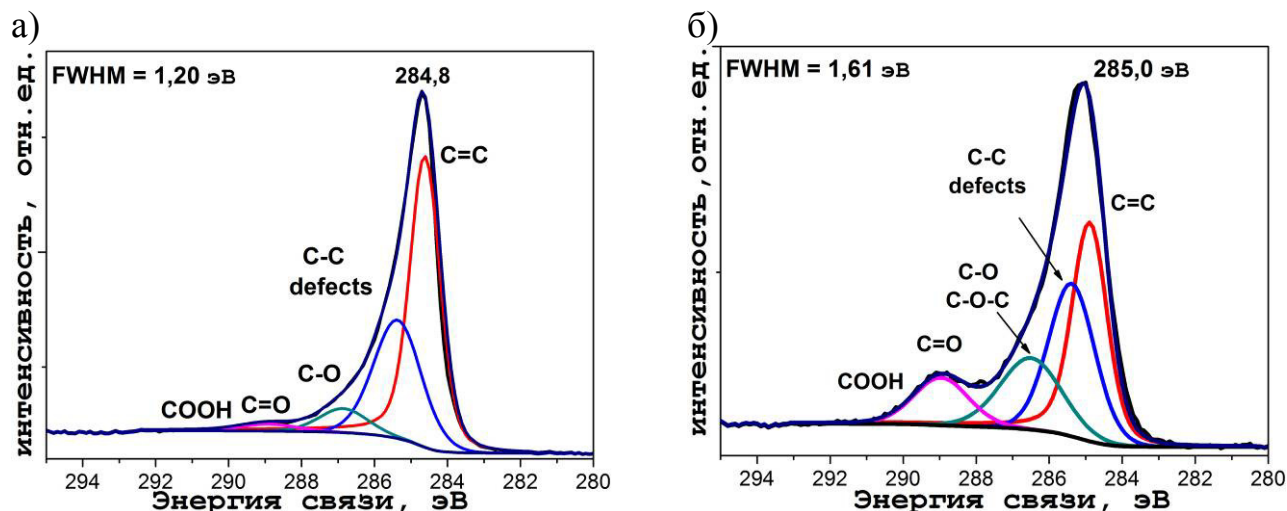


Рисунок 3.11 – XPS спектры углерода C 1s с разложением на компоненты композитов SnO_x/МУНТ, сформированных: (а) – методом CVD, (б) – методом MP.

Таблица 3.7 – Характеристики XPS спектров углерода (C 1s) исходного массива МУНТ и композитов SnO_x/МУНТ, синтезированных методами CVD и MP

образец	C 1s		Относительная площадь компонентов C 1s, %			
	Положение Максимума, эВ	FWHM, эВ	[C=C]	C-C defects	[C-O]	[C=O] + [COOH]
Исходный массив МУНТ	284,8	0,99	69,8	21,9	5,1	3,2
SnO _x /МУНТ, CVD	284,8	1,20	61,5	25,5	7,6	5,4
SnO _x /МУНТ, MP	285,0	1,61	39,0	30,3	19,7	11,0

Доля графитизированного углерода (C=C) при этом снижается (Таблица 3.7). Это говорит о некотором (достаточно слабом) окислении поверхности МУНТ и незначительном увеличении дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ в композите, сформированном методом CVD. Эти результаты хорошо согласуются с данными XANES и ПЭМ приведёнными ранее.

Значение полуширины линии в XPS спектре C 1s композита SnO_x/МУНТ, полученного методом MP (Рисунок 3.11(б)) более чем на 0,6 эВ превосходит значение полуширины линии исходных МУНТ. Результаты разложения

показывают, что доля компонента графитизированного углерода ($C=C$) снижается в спектре данного композита до $\sim 39\%$. При этом значительно возрастает интенсивность «дефектного» ($C-C$) компонента, а также интенсивность компонентов, соответствующих углероду в составе одинарных ($C-O/C-O-C$) и двойных углерод-кислородных связей ($C=O$, $COOH$). (Таблица 3.6) [187]. Отмечается также значительный сдвиг положения максимума линии в область высоких энергий связи (Таблица 3.7), что также является следствием сильного окисления углерода в стенках углеродных трубок [55, 186, 187]. Важно отметить, что результаты разложения XPS $C\ 1s$ спектра магнетронного композита показывают высокое содержание в стенках МУНТ углерода в составе одинарных углерод-кислородных химических связей, что хорошо коррелирует с результатами XANES анализа и может свидетельствовать о химическом взаимодействии на межфазных границах композита с формированием $Sn-O-C$ связей [153, 181].

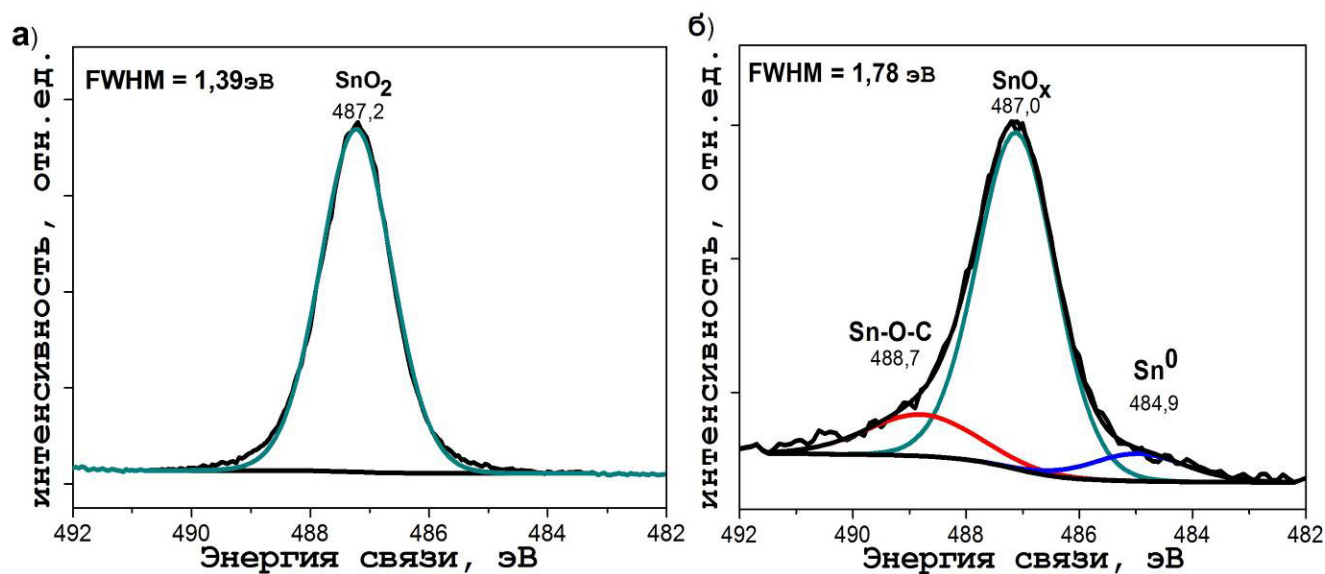


Рисунок 3.12 – XPS спектры олова $Sn\ 3d_{5/2}$ с разложением на компоненты композитов SnO_x /МУНТ: (а) – сформированного методом CVD, (б) – сформированного методом МР.

Сравнительный анализ XPS спектров $Sn\ 3d_{5/2}$ (Рисунок 3.12) показывает, что химическое состояние олова существенно различается в составе композитов,

сформированных различными методами. Характерный спектр композита, полученного методом CVD (Рисунок 3.12(а)), представлен достаточно симметричной линией с полушириной $\sim 1,4$ эВ, и максимумом на энергии связи 487,2 эВ, которая хорошо аппроксимируется одним компонентом. Положение максимума линии в данном случае соответствует значениям, характерным для диоксида олова SnO_2 [100, 111 – 113, 189].

На Рисунке 3.12(б) приведён спектр олова композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР. Видно, что линия обладает большим значением полуширины по сравнению со спектром CVD-композита. Результаты разложения показывают, что положение максимума основного компонента линии (487,0 эВ), соответствует нестехиометрическому оксиду SnO_x [180, 189]. Низкоэнергетичный компонент спектра с максимумом на энергии связи $\sim 484,9$ эВ отвечает Sn в металлическом состоянии, возможное наличие которого было показано, по результатам количественного ЭОС анализа (§ 3.1.3) [180, 183, 184, 189]. Кроме того, в спектре композита, полученного методом МР, наблюдается наличие высокоэнергетического компонента с максимумом на энергии связи $\sim 488,7$ эВ, что значительно превышает значения энергии связи известных для оксидов олова из литературы [100, 111 - 113]. В работах [190 191], при исследовании взаимодействия оксидов олова и титана с углеродом было показано, что при формировании Me-O-C химической связи наблюдается положительный сдвиг максимума основной XPS линии металла, относительно положения, характерного для оксида металла, в силу более высокой электроотрицательности углерода по сравнению с металлами. Таким образом, наблюдаемый высокоэнергетичный компонент в спектре $\text{Sn } 3d_{5/2}$ композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом магнетронного распыления может быть связан с формированием Sn-O-C связей на межфазных границах композита.

На Рисунке 3.13 приведены XPS спектры линий кислорода (O 1s) композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР. Практически двукратная разница значений полуширины линий (FWHM), представленных на

рисунке, свидетельствует о значительном различии химического состояния кислорода в составе композитов, сформированных различными методами.

Разложение спектра O 1s композита, полученного методом CVD (Рисунок 3.13(а)), показывает, что основная часть кислорода в составе данного композита находится в химической связи с оловом. Об этом свидетельствует высокая интенсивность, компонента с максимумом на энергии связи $\sim 530,9$ эВ, соответствующего кислороду в составе O-Sn связей [100, 111, 112, 171, 179]. Второй, менее интенсивный компонент с максимумом на энергии связи 532,9 эВ, отвечает кислороду в составе двойных углерод-кислородных химических связей (C=O) [154, 171, 179]. Наличие данного компонента, а также его достаточно низкая интенсивность указывает на незначительное окисление поверхности МУНТ в процессе формирования композита методом CVD. Этот результат хорошо согласуется с результатами XANES анализа данного композита.

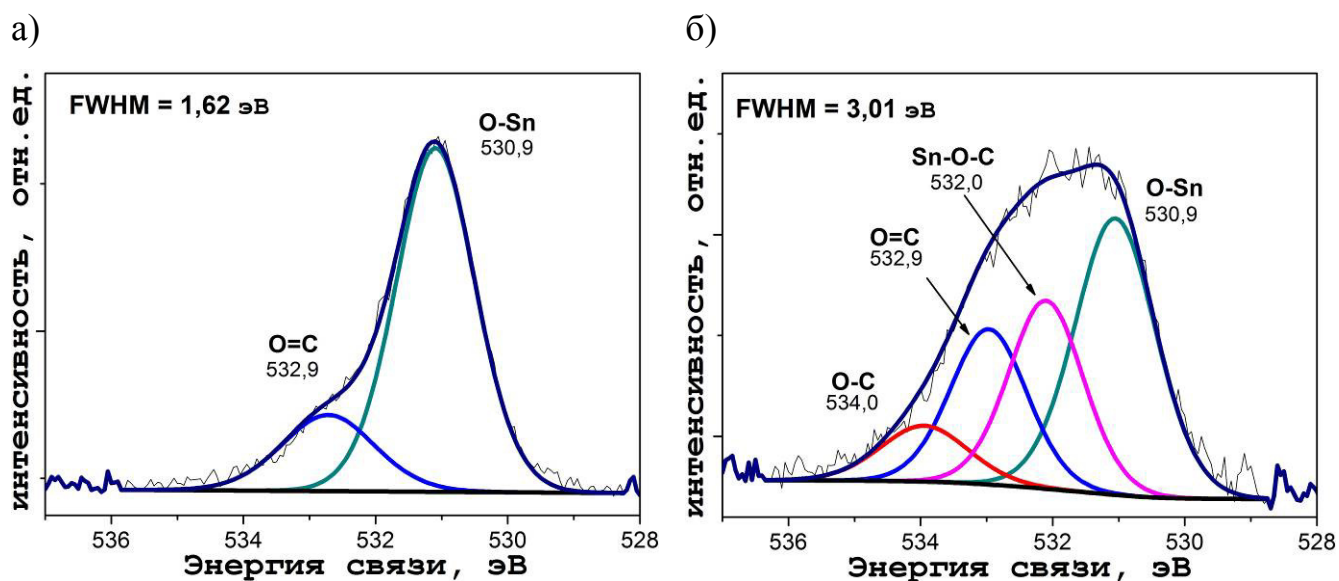


Рисунок 3.13 – XPS спектры кислорода с разложением на компоненты композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$: (а) – сформированного методом CVD, (б) – сформированного методом МР.

Высокое значение полуширины линии O 1s композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР, позволяет говорить о более разнообразном химическом состоянии кислорода в составе данного композита (Рисунок 3.13(б)).

Результаты разложения спектра показывают, что в данном случае линия аппроксимируется 4 компонентами. Вклад компонента, отвечающего кислороду в составе O-Sn связей ($\sim 539,0$ эВ), составляет лишь $\sim 30\%$ от общей площади линии. В высокоэнергетической области спектра наблюдаются интенсивные компоненты, соответствующие кислороду в составе O=C ($\sim 532,9$ эВ) и O-C ($\sim 534,0$ эВ) химических связей [154, 171, 179]. Присутствие в спектре кислорода достаточно интенсивного компонента с максимумом на энергии $\sim 532,0$ эВ связано с химическим взаимодействием металлоксидного компонента с поверхностью МУНТ и формированием химически связанных Sn-O-C цепочек на межфазных интерфейсах композита. Отметим, что в работах, посвященных анализу взаимодействия графитизированных углеродных материалов с оксидами различных металлов, компонент кислородного спектра, отвечающий Me-O-C связям, (Fe, Ag, Cu, Zr, Sn, Ti) [153, 158, 190] наблюдался на несколько более высоких энергиях связи ($\sim 1-2$ эВ) относительно компонента спектра, отвечающего кислороду в составе оксида металла (Me-O).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных с использованием методов ПЭМ и СЭМ, XPS и XANES, указывает на высокую вероятность формирования химических связей (Sn-O-C) на межфазных интерфейсах композитов, сформированных методом МР. Установлено, что в процессе формирования композитов происходит значительное увеличение степени дефектности кристаллической структуры в стенках МУНТ и окисление углерода с формированием как двойных (C=O, COOH), так и одинарных (C-OH, C-O-C и т.д.) углерод-кислородных химических связей. Наличие дефектов и кислородных групп (в частности, гидроксильных и эпоксидных), формируемых в процессе магнетронного распыления, по-видимому, приводит к формированию химических связей при взаимодействии с дефицитным по кислороду оксидом SnO_x . На это указывает наличие соответствующих состояний в XPS и XANES спектрах углерода, кислорода и олова, а также высокая адгезия слоя металлоксидного компонента к поверхности МУНТ (См. § 3.1).

При формировании композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD структура и химическое состояние углерода в стенках МУНТ изменяются незначительно. Наблюдается достаточно слабое окисление внешних стенок МУНТ, за счет присоединения кислорода к существующим структурным дефектам (краевым атомам углерода, оборванным атомных плоскостям, выходящим на поверхность трубки и т.д.) с образованием двойных углерод-кислородных связей ($\text{C}=\text{O}$, COOH). Установлено, что оксид олова в кластерах представлен преимущественно поликристаллическим диоксидом олова с тетрагональной решёткой, и обладает определенной дефектностью состава (SnO_{2-x}). Взаимодействие кластеров оксида олова с поверхностью МУНТ носит нековалентный характер и приводит к локальным искажениям кристаллической структуры углерода в стенках трубок ввиду различия КЛТР и параметров кристаллических решеток МУНТ и SnO_2 .

3.3 Трансформация структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ в условиях вакуумного отжига

3.3.1 Влияние вакуумного отжига на структуру композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD

3.3.1.1 Данные XPS

На Рисунке 3.14 представлены обзорные XPS спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, измеренные после проведения последовательного вакуумного отжига композита при температурах 300°C , 500°C , 800°C . Видно, что вакуумный отжиг композита не приводит к значительным изменениям спектров композита, за исключением полного удаления хлора после первой стадии вакуумного отжига (300°C).

Результаты количественного элементного анализа, проведенного по представленным спектрам (Таблица 3.8) указывают на определенные изменения состава поверхности композита в процессе последовательного вакуумного отжига. Как видно, первая стадия отжига (300°C) приводит к снижению количества кислорода, что предположительно связано с удалением

карбоксильных и карбонильных групп, присутствующих на поверхности МУНТ исходного композита (см. § 3.2). На последующих стадиях вакуумного отжига при температурах 500°C и 800°C продолжается понижение концентрации кислорода, что может быть следствием дальнейшего удаления кислорода с поверхности МУНТ из химически связанных с углеродом состояний. Кроме этого, снижение отношения атомарных концентраций [O]/[Sn] (Таблица 3.8) позволяет также предполагать снижение количества кислорода в составе оксида олова на данных стадиях вакуумной термообработки [111, 186, 189].

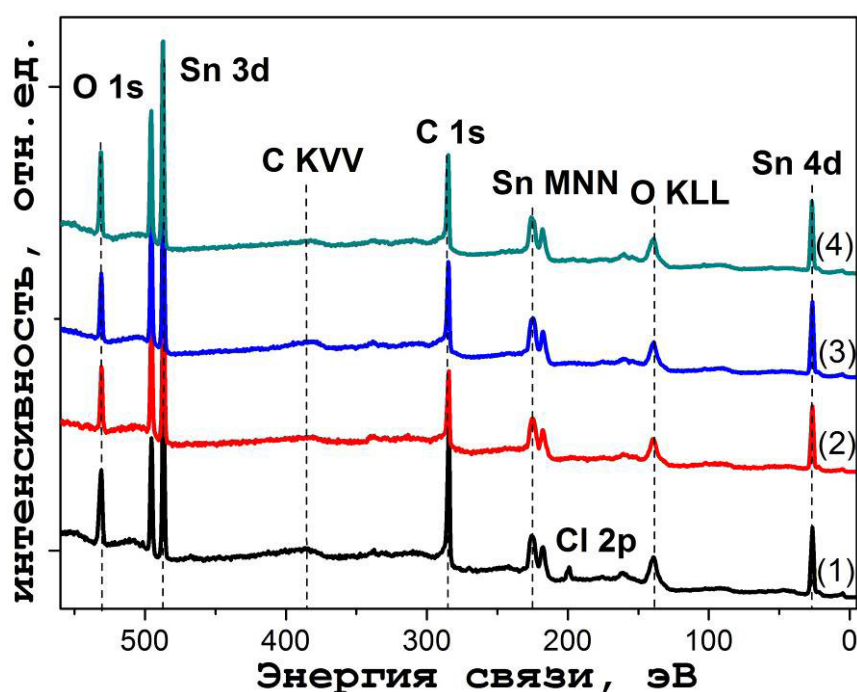


Рисунок 3.14 – XPS обзорные спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD после различных температурных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300°C, (3) – 500°C, (4) – 800°C.

Таблица 3.8 – Результаты количественного XPS анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	Концентрация ат. %				[O]/[Sn]
	[Sn]	[O]	[C]	[Cl]	
Без отжига	6,7	22,6	69,4	1,3	3,2
300°C	9,3	21,1	69,6	-	2,3
500°C	10,6	20,0	69,4	-	1,9
800°C	11,4	19,1	69,5	-	1,7

На Рисунке 3.15 представлены XPS спектры углерода C 1s композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после различных стадий вакуумного отжига. Результаты разложения спектров углеродной линии представлены в Таблице 3.9. Как видно, последовательный вакуумный отжиг композита приводит к постепенному снижению полуширины углеродной линии C 1s. Разложение XPS спектров на компоненты показывает, что с повышением температуры вакуумного отжига наблюдается снижение относительной площади компонентов, относящихся к дефектам кристаллической структуры в стенках МУНТ, а также углероду в составе углерод-кислородных химических связей (C-O, C=O, COOH).

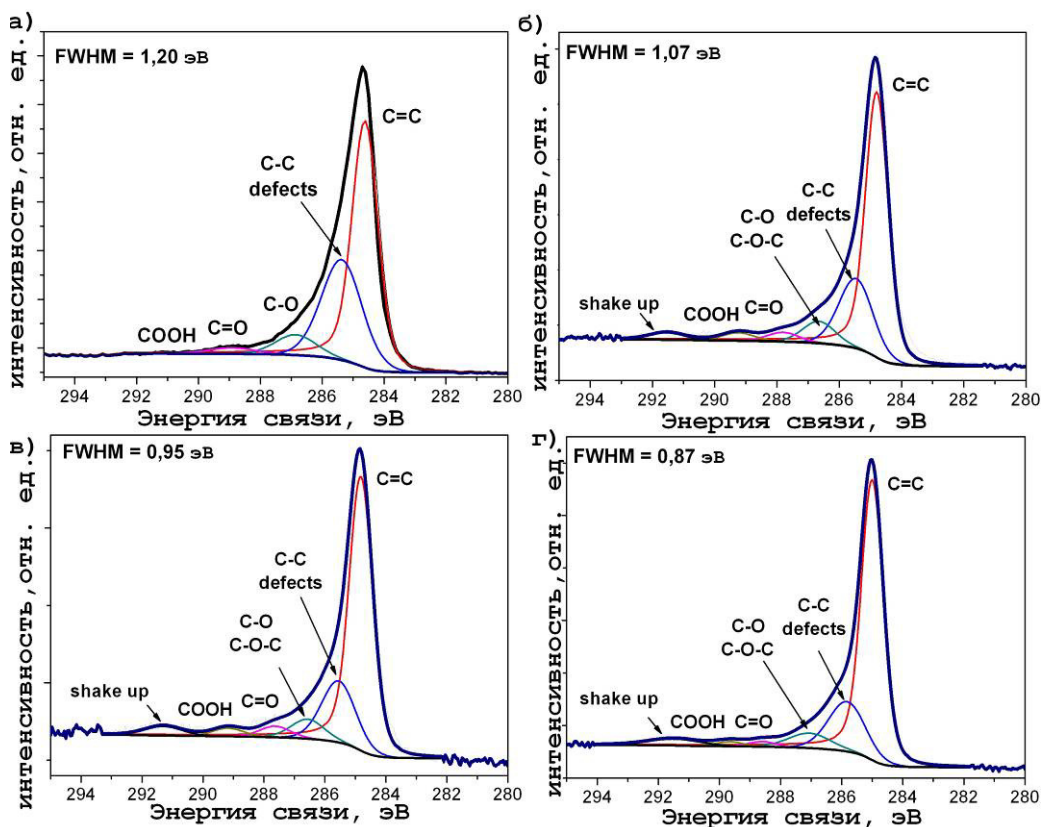


Рисунок 3.15 – XPS спектры углерода C 1s с разложением на компоненты композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после различных температурных режимов вакуумного отжига: (а) – без отжига, (б) – 300°C, (в) – 500°C, (г) – 800°C.

Кроме того, с повышением температуры вакуумного отжига в XPS спектрах углерода наблюдается постепенное увеличение интенсивности «shake up»-

сателлита (Рисунок 3.15(б-г)), отсутствующего в спектре исходного композита (Рисунок 3.15(а)). Указанные изменения XPS спектров C 1s свидетельствуют об отжиге дефектов кристаллической структуры в стенках МУНТ и диссоциации углерод-кислородных связей на их поверхности в условиях вакуумных термообработок.

Таблица 3.9 – Характеристики XPS спектров углерода композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, синтезированного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	C 1s		Относительная площадь компонентов C 1s, %				
	Положение Максимума, эВ	FWHM, эВ	[C=C]	C-C defects	[C-O]	[C=O] +[COOH]	[shake up]
Без отжига	284,8	1,20	61,0	28,0	7,5	6,0	-
300 ⁰ С	284,8	1,07	64,6	21,8	6,5	5,3	2,2
500 ⁰ С	284,8	0,95	67,2	18,7	5,8	4,9	3,0
800 ⁰ С	284,8	0,87	70,5	17,6	5,9	2,6	3,4

Анализ XPS спектров линии Sn 3d_{5/2} (Рисунок 3.16(а)) показывает, что энергетическое положение её максимума практически не изменяется в спектрах, измеренных после различных этапов вакуумного отжига, и соответствует значению, характерному для диоксида олова (487,2 эВ) [100, 101, 111, 189]. Однако, как видно из данных Таблицы 3.10, повышение температуры вакуумного отжига приводит к постепенному снижению значения FWHM линии Sn 3d_{5/2}, что указывает на повышение гомогенности состава и структуры оксида олова в металлоксидных кластерах композита. Это, наиболее вероятно, связано с диффузионными процессами рекристаллизации дефектного кристаллического диоксида олова, а также включений аморфного нестехиометрического оксида олова присутствующих в исходном композите. Кроме того, согласно диаграммам состояния для системы «олово-кислород» для температур выше 300⁰С характерны процессы диспропорционирования нестехиометрических оксидов олова Sn(II) с образованием диоксида олова SnO₂ и металлического олова [89, 181, 187], которое, находясь выше температуры плавления ($T_{\text{пл}}(\text{Sn}) \sim 292$ °С), по-видимому,

удаляется с поверхности композита. Это также приводит к гомогенизации состава оксида в кластерах композита в условиях вакуумного отжига.

Анализ XPS спектров кислорода O 1s композита, измеренных после различных режимов вакуумного отжига (Рисунок 3.17(б)), подтверждает повышение гомогенности состава оксида олова в кластерах металлоксидного компонента, а также удаление C=O, COOH групп с поверхности МУНТ. Об этом говорит заметное снижение интенсивности высокоэнергетического компонента спектра, соответствующего кислороду в составе C=O связей (532,7 эВ) уже после первой стадии вакуумной термообработки (300 °С).

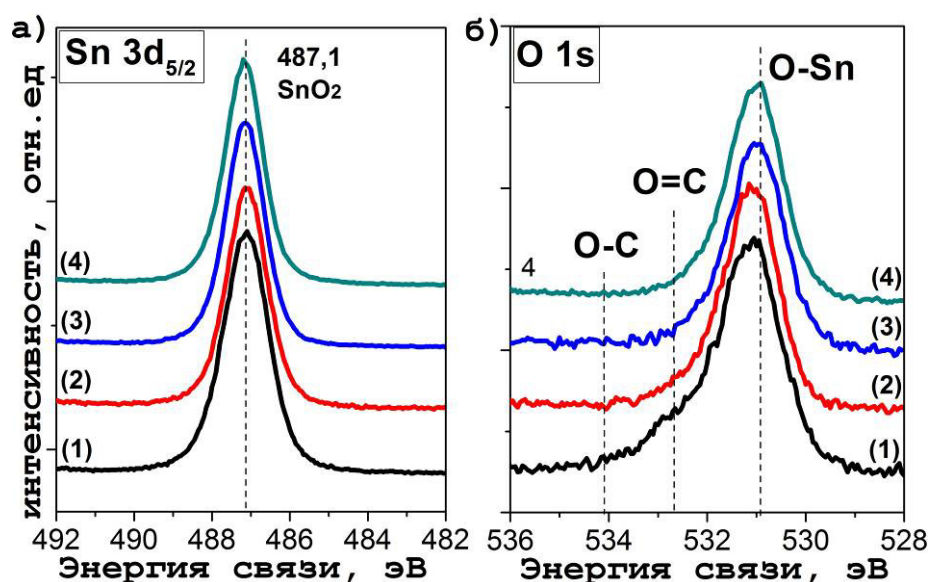


Рисунок 3.16 – XPS спектры олова Sn 3d_{5/2} (а) и кислорода O 1s (б) композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом CVD, после различных температурных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300 °С, (3) – 500 °С, (4) – 800 °С.

При дальнейшем повышении температуры вакуумного отжига наблюдается снижение полуширины XPS линии кислорода (Таблица 3.10). При этом энергетическое положение максимума линии O 1s практически не изменяется в спектрах композита, отожженного при различных температурах, и соответствует кислороду в составе диоксида олова SnO₂ (531,0 эВ) [111]. Этот результат подтверждает предположение о повышении гомогенности состава и

рекристаллизации диоксида олова в металлоксидных кластерах композита в условиях вакуумной термообработки.

Таблица 3.10 – Характеристики XPS линий олова и кислорода композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	Sn 3d _{5/2}		O 1s		Sn 4d	
	Положение максимума, эВ	FWHM, эВ	Положение максимума, эВ	FWHM, эВ	Положение максимума, эВ	FWHM, эВ
Без отжига	487,2	1,41	530,9	1,62	26,7	1,90
300°C	487,2	1,22	530,9	1,35	26,6	1,91
500°C	487,2	1,16	530,9	1,30	26,3	1,95
800°C	487,2	1,12	530,9	1,28	26,2	1,97

Результаты анализа XPS спектров кислорода O 1s и олова Sn 3d_{5/2} хорошо согласуются между собой, однако, они не достаточно хорошо коррелируют с результатами количественного XPS анализа состава поверхности композита после высокотемпературных режимов вакуумного отжига (500°C и 800°C). Напомним, что данные количественного расчета показали снижение расчетной стехиометрии оксида олова и позволили предположить снижение содержания кислорода в составе оксида олова в условиях высокотемпературного вакуумного отжига. Разрешить данное противоречие позволяют результаты анализа XPS спектров валентной зоны и субвалентной линии олова Sn 4d, измеренных при энергии фотонов возбуждающего излучения 75 эВ (Рисунок 3.17). Низкая энергия квантов возбуждающего излучения позволяет анализировать наиболее тонкий поверхностный слой композита, толщиной менее 1 нм.

Как видно из Рисунка 3.17(а) и данных Таблицы 3.10, после высокотемпературных режимов вакуумного отжига (500°C и 800°C) наблюдается сдвиг максимума линии Sn 4d в область низких энергий связи, что указывает на частичное восстановление оксида олова в тонком поверхностном слое металлоксидных кластеров. Кроме того, с ростом температуры вакуумного отжига наблюдается небольшое увеличение полуширины данной линии, что

говорит о локальных флуктуациях состава оксида олова на поверхности металлоксидных кластеров.

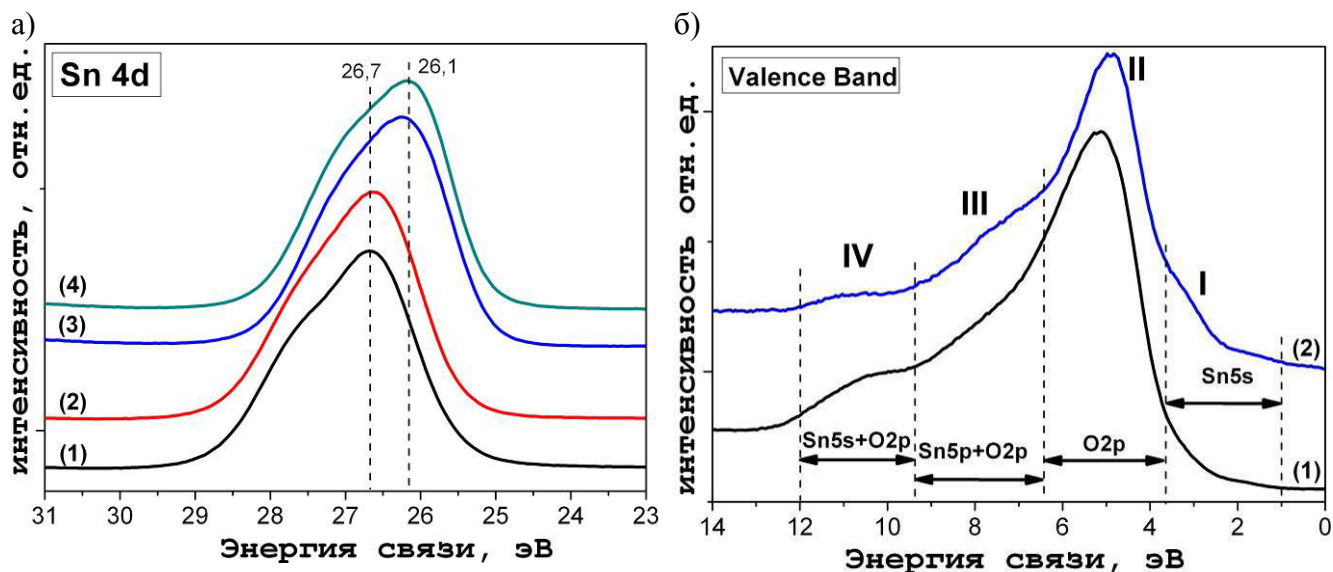


Рисунок 3.17 – (а) – XPS спектры олова Sn 4d композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после различных температурных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300 °C, (3) – 500°C, (4) – 800°C; (б) – XPS спектры валентной зоны композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD: (1) – без отжига, (2) – 800°C.

На Рисунке 3.18(б) представлены XPS спектры валентной зоны композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, без отжига, а также после наиболее высокотемпературной стадии вакуумного отжига (800°C). Суммарная концентрация атомов олова и кислорода в составе поверхностного слоя как исходного, так и отожженного композита составляет ~ 30 ат.%. Однако более высокое значение сечения фотоионизации для валентных уровней кислорода и олова [24] приводит к тому, что спектр валентных электронов данного композита формируется в основном гибридизированными валентными электронами оксида олова. Спектр валентной зоны исходного композита (Рисунок 3.17(б), кривая 1) обладает тремя локальными особенностями, обозначенными IV, III и II, которые по данным работ отвечают гибридизированным (Sn 5s + O 2p)-, (Sn 5p + O 2p)- и (O 2p)- состояниям соответственно [89, 100, 106, 181, 185, 186]. При этом в

спектре композита после проведения вакуумного отжига (Рисунок 3.17(б), кривая 2) наблюдается формирование дополнительных состояний, расположенных выше потолка валентной зоны исходного композита (область спектра, обозначенная как (I)). Наличие низкоэнергетических состояний в спектрах валентной зоны оксида олова связывают с заполнением Sn 5s-состояний, обусловленного присутствием двухвалентного оксида олова Sn(II) [89, 185, 186], что говорит о частичной регибридизации атомов олова, обусловленной, по-видимому, удалением решеточного кислорода с поверхности металлоксидных кластеров.

Таким образом, сопоставление результатов анализа XPS спектров основных уровней олова (Sn 3d) и кислорода (O 1s) с результатами анализа спектров субвалентной линии (Sn 4d), а также спектров валентной зоны показывает, что перестройка структуры оксида олова при вакуумном отжиге приводит к повышению степени кристалличности структуры и гомогенизации состава оксида олова в кластерах композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD. При этом в наиболее тонком поверхностном слое наблюдается частичное регибридизация поверхностных атомов олова ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$), которая обусловлена диссоциацией химических связей в оксиде олова и удалением решеточного кислорода с поверхности металлооксидных кластеров.

3.3.1.2 Данные XANES

Анализ изменения структуры и химического состояния олова после различных режимов вакуумного отжига композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, проводился с использованием XANES спектров Sn М-края поглощения (Sn 3d) измеренных в режиме тока утечки с образца. Данные спектры были измерены в одном цикле с XPS спектрами, приведенными в предыдущем параграфе. Однако в случае анализа композита методом XANES глубина анализа достигает ~15 – 20 нм.

Приведенные на Рисунке 3.18 XANES спектры Sn М-края поглощения свидетельствуют о сохранении кристаллической структуры оксида олова на всех этапах вакуумного отжига композита [171, 185, 186]. Более того, видно, что при увеличении температуры вакуумного отжига в спектрах наблюдается повышение

контрастности структуры M_5 - и M_4 -краёв поглощения – основные резонансы **A**, **B**, **C**, и **D**, **E** становятся более узкими и разрешёнными по энергиям. Значения энергетических положений указанных максимумов для XANES спектров композита после различных режимов вакуумного отжига приведены в Таблице 3.10. В качестве эталонных значений в Таблице 3.11 приведены значения, характерные для XANES спектра кристаллического SnO_2 (спектр см. в §3.2.2),

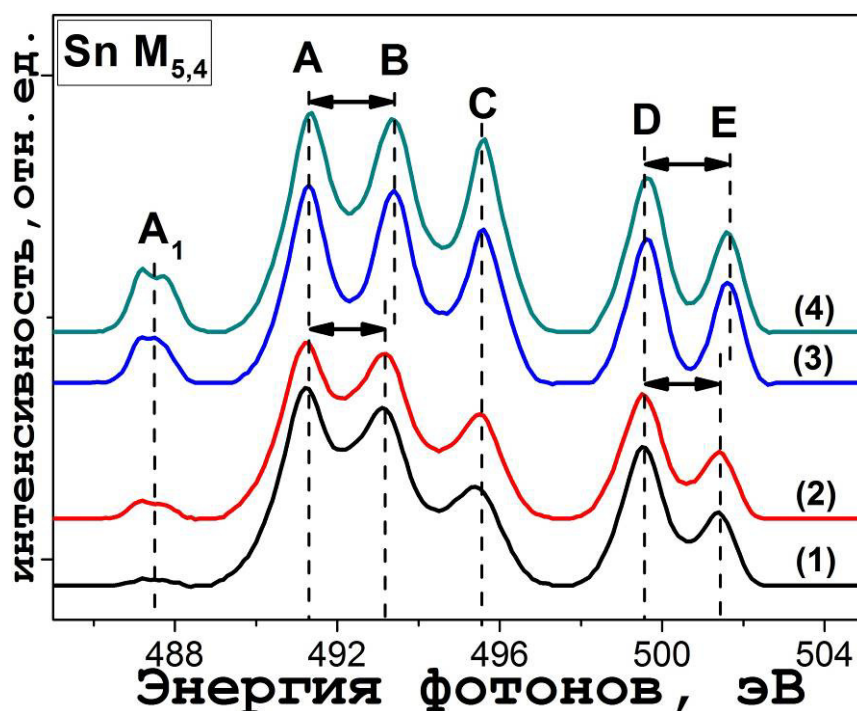


Рисунок 3.18 – XANES спектр Sn M-края для композита SnO_x /МУНТ, полученного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига:

(1) – без отжига, (2) – $300^\circ C$, (3) – $500^\circ C$, (4) – $800^\circ C$.

Видно (Рисунок 3.18, кривые 3 и 4, Таблица 3.11), что в спектрах композита после высокотемпературных стадий вакуумного отжига ($500^\circ C$ и $800^\circ C$) наблюдается некоторое увеличение энергетического расстояния между максимумами резонансов **A** и **B**, а также **D** и **E** ($\Delta(AB)$ и $\Delta(DE)$, соответственно) [185, 186, 189].

Таблица 3.11 – Характеристики XANES спектров Sn М-края олова эталонных кристаллических оксидов SnO и SnO₂

образец	Положения максимумов, эВ				Энергетическое расстояние, эВ	
	(A)	(B)	(E)	(F)	$\Delta(AB)$	$\Delta(EF)$
SnO ₂	491,2	493,2	499,5	501,5	2,0	2,0
SnO _x /МУНТ CVD (без отжига)	491,2	493,2	499,5	501,5	2,0	2,0
SnO _x /МУНТ CVD (300 °C)	491,2	493,2	499,5	501,5	2,0	2,0
SnO _x /МУНТ CVD (500 °C)	491,3	493,4	499,6	501,7	2,1	2,1
SnO _x /МУНТ CVD (800 °C)	491,3	493,4	499,6	501,7	2,1	2,1

Напомним, что сравнение XANES спектров эталонов кристаллических оксидов SnO и SnO₂ показало, что данные энергетические расстояния существенно выше в спектре с наибольшим содержанием кислорода и составляют ~2 эВ для SnO₂ и 1,6 эВ для SnO. Таким, образом, наблюдаемое увеличение энергетического расстояния между основными резонансами спектров поглощения может свидетельствовать о снижении дефектности состава диоксида олова в композите при проведении вакуумной термообработки.

Наблюдаемые изменения XANES спектров Sn М-края в области основных краёв поглощения (повышение контрастности и сдвиги максимумов основных резонансов) указывают на снижение дефектности структуры и химического состава диоксида олова в объеме кластеров металлоксидного компонента композита. Причиной данных изменений являются термически инициированные процессы рекристаллизации оксида олова, миграция точечных дефектов (кислородных вакансий) к поверхности и границам существующих кристаллитов [185, 186, 189].

Из Рисунка 3.18 также видно, что рост температуры вакуумного отжига приводит к увеличению интенсивности предкраевого резонанса A₁ (энергия фотонов ~ 487 эВ), характеризующего наличие оборванных химических связей, обусловленных вакансиями кислорода в оксиде олова. Учитывая результаты XPS

анализа (см. § 3.3.1.1), можно заключить, что рост интенсивности «вакансионного» максимума A_1 в спектрах поглощения при увеличении температуры отжига связан с частичным восстановлением олова в тонком поверхностном слое металлоксидных кластеров, обусловленным удалением решеточного кислорода из оксида олова в условиях высокотемпературного вакуумного отжига.

На Рисунке 3.19 представлены XANES спектры К-края углерода композита SnO_x /МУНТ сформированного методом CVD, измеренные после различных стадий вакуумного отжига. В качестве эталона приведён спектр массива МУНТ, отожженного в вакууме при температуре 800°C. Как видно, спектры композита, отожженного при различных режимах, выглядят практически идентично. Уже после низкотемпературной стадии вакуумного отжига (300°C) в спектре не наблюдается дополнительного максимума на энергии фотонов 288,7 эВ, соответствующего $\pi^*(C=O)$ -состояниям углерода в составе карбонильных и карбоксильных групп. [57, 65, 82, 85, 185, 189]

Данный результат хорошо согласуется с результатами XPS анализа, который показал значительное снижение количества углерод-кислородных групп уже на низкотемпературной стадии вакуумного отжига композита. Кроме этого в XANES спектрах отожженного в вакууме композита (Рисунок 3.19, кривые 2-4) наблюдается увеличение интенсивности $\pi^*(C=C)$ -резонанса (A). Это указывает на повышение степени графитизации углерода в составе стенок МУНТ, обусловленного удалением с их поверхности углерод-кислородных групп и термоиндуцированным отжигом дефектов в поверхностных слоях МУНТ [185, 188, 192].

Однако, в спектрах композита, отожженного в вакууме, в отличие от спектра отожженного массива МУНТ (Рисунок 3.19), наблюдается наличие характерного «плеча» с высокоэнергетической стороны $\pi^*(C=C)$ -резонанса (энергия фотонов ~286 – 287 эВ). Наличие этих состояний в XANES спектрах К-края углерода может быть связано как с наличием углерода в составе фенольных и гидроксильных групп (C-OH) [82-84], так и характерно для присутствия

углеродных атомов в межслоевом пространстве графитовой структуры стенок МУНТ [78, 79]. Однако, формирование новых углерод-кислородных химических связей в процессе вакуумного отжига можно исключить на основании анализа XPS линии кислорода (§ 3.3.1.1.)

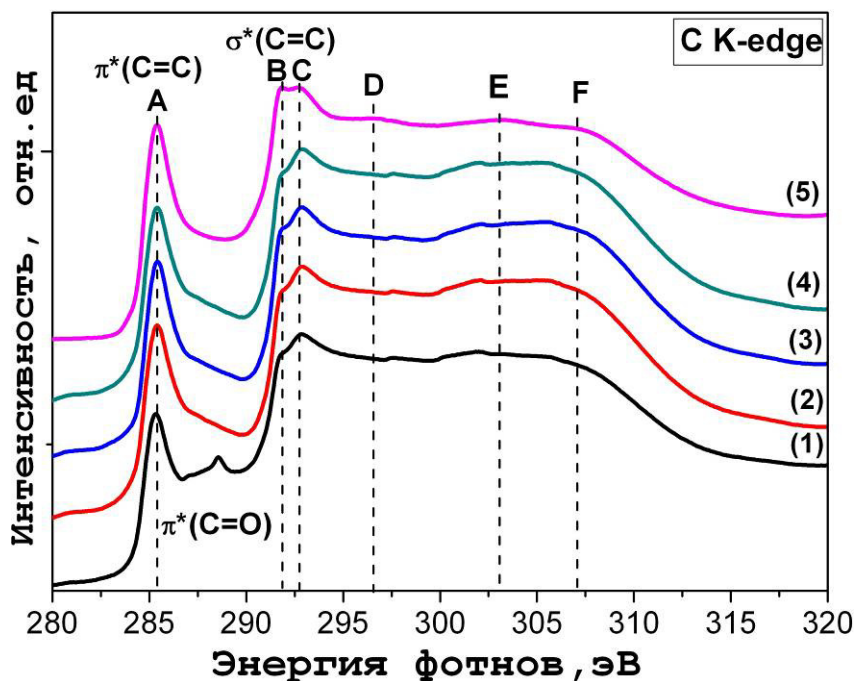


Рисунок 3.19 – XANES спектры С К-края углерода для композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300°C , (3) – 500°C , (4) – 800°C , (5) – спектр массива МУНТ после вакуумного отжига при 800°C .

Форма $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (BC) в XANES спектрах композита после термообработки сохраняется практически неизменной и значительно отличается от формы $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса в спектре отожженного массива МУНТ (Рисунок 3.19). В высокоэнергетической области спектров отожженного композита (E)-(F) отсутствует тонкая структура спектра, а также наблюдается небольшое увеличение интенсивности сигнала по сравнению со спектром МУНТ. В § 3.2.1 на основании результатов XANES анализа композитов, полученных газофазным методом, с различным содержанием кластеров диоксида олова, было показано, что указанные особенности спектра поглощения углерода обусловлены локальными искажениями структуры внешних стенок МУНТ на границах

контакта с кристаллитами SnO_2 . Повышение температуры приводит к дополнительному накоплению механических напряжений на межфазных границах композита и дальнейшему искажению кристаллической структуры в стенках МУНТ вблизи межфазных интерфейсов. По-видимому, это и приводит к наблюдаемым изменениям спектров поглощения углерода после вакуумного отжига композита, сформированного методом CVD (Рисунок 19, кривые 2-4).

3.3.1.3 Данные ПЭМ

Для подтверждения выводов об изменении структуры CVD-композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ в условиях вакуумного отжига, основанных на анализе спектров XPS и XANES, было проведено ПЭМ исследование композита после проведения вакуумных термообработок. На полученных ПЭМ изображениях видно, что после вакуумного отжига CVD-композит $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ сохраняет исходную морфологию (Рисунок 3.20(а,б)). При этом кластеры оксида олова приобретают характерную поликристаллическую огранку.

Детальный анализ ПЭМ изображения (Рисунок 3.20(в)) показывает, что кластеры оксида олова, закрепленные на поверхности МУНТ, обладают поликристаллической структурой с различно ориентированными кристаллитами, обладающими размерами порядка единиц нанометров (поликристаллические области для наглядности выделены на рисунке). Анализ картин микродифракции указывает на наличие набора межплоскостных расстояний, соответствующих кристаллическому диоксиду олова с тетрагональной решеткой (вкладка на Рисунок 3.20(г)) [171]. Отметим, что наличие узких дифракционных колец также подтверждает наличие нанокристаллической структуры SnO_2 .

По-видимому, формирование наноразмерных кристаллитов низкодефектного диоксида олова обусловлено рекристаллизационными процессами: термически инициированной миграцией точечных и линейных дефектов к поверхности кластеров. В результате формируются более мелкие разориентированные кристаллиты с близкими размерами и более совершенным структурным строением. Температура рекристаллизации, как правило, составляет

0,2 – 0,6 $T_{пл.}$. Для диоксида олова температура плавления составляет 1630°C, поэтому рекристаллизационные процессы в металлоксидных кластерах, по-видимому, могут протекать уже при температурах ~300°C [193]. Отметим, что на ПЭМ изображениях металлоксидных кластеров композита после вакуумной термообработки не наблюдается аморфных включений (Рисунок 3.21(в)).

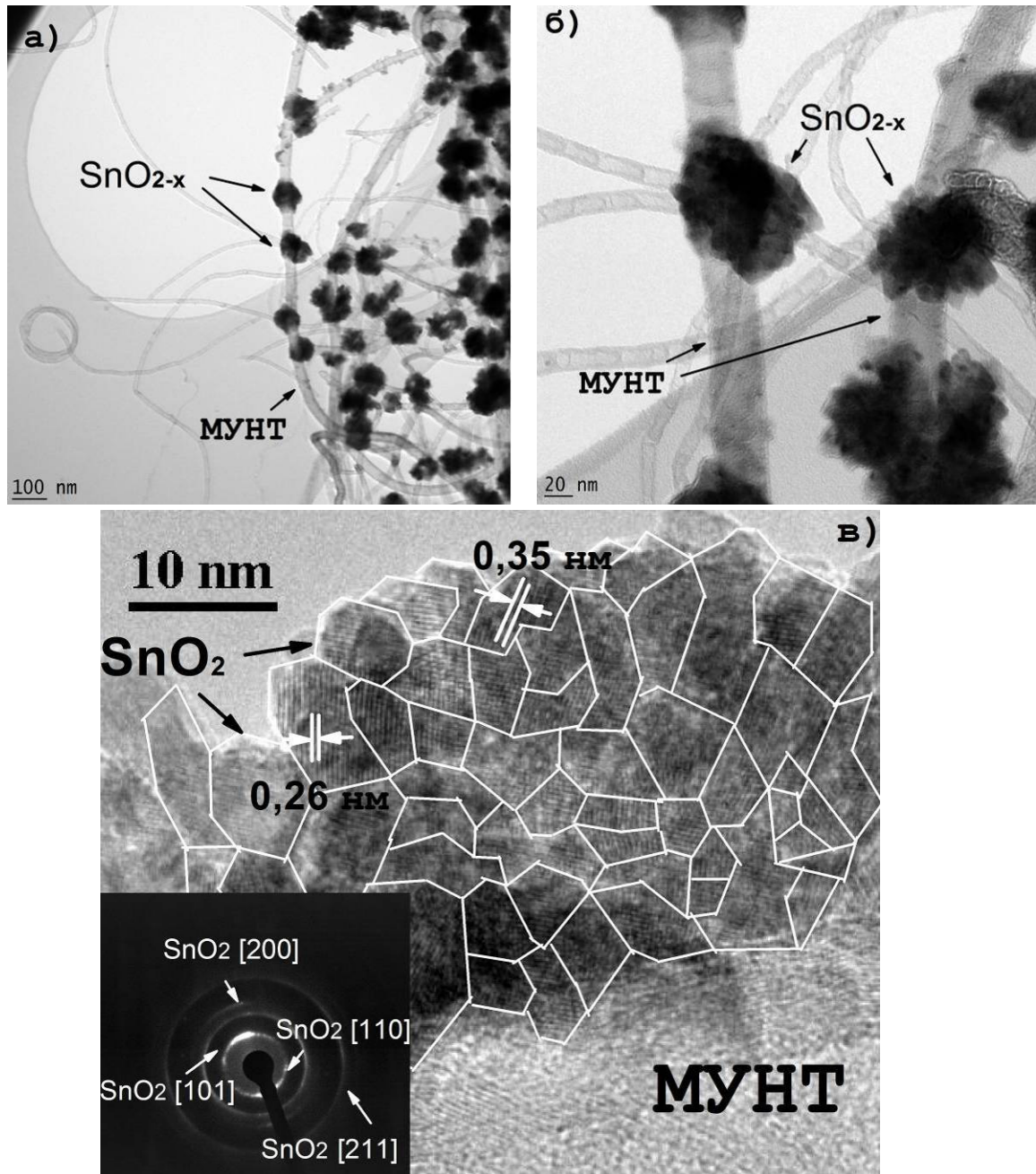


Рисунок 3.20 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, после вакуумного отжига 800 °C: (а) и (б) – общий вид; (в) – кластер диоксида олова на поверхности МУНТ с картиной микродифракции (на вставке).

Таким образом, анализ ПЭМ изображений хорошо согласуется и подтверждает результаты XANES и XPS исследования композита. Совокупность представленных в настоящем параграфе экспериментальных результатов позволила определить основные закономерности процессов, протекающих в данном композите в условиях вакуумной термообработки. Установлено, что в результате процессов рекристаллизации дефектного диоксида олова в кластерах, осажденных на поверхность МУНТ, формируется нанокристаллическая структура низкодефектного SnO_2 с тетрагональной решеткой. Кроме того показано, что вакуумная термообработка приводит к удалению кислородных групп ($\text{C}=\text{O}$, COOH) и снижению дефектности структуры в стенках МУНТ на участках, не покрытых кластерами оксида олова. На основании данных XANES показано увеличение степени локальной искаженности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ, контактирующих с кластерами оксида олова ввиду значительных различий значений КЛТР для SnO_2 и углеродных нанотрубок.

3.3.2 Влияние вакуумного отжига на структуру композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления

3.3.2.1 Данные XPS

На Рисунке 3.21 представлены обзорные XPS спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом МР. Видно, что в условиях вакуумного отжига наблюдаются заметные изменения интенсивности линий кислорода, олова и углерода. Результаты количественного элементного анализа состава поверхности композита после различных режимов вакуумного отжига, проведенного по представленным на XPS спектрам (Рисунок 3.21), приведены в Таблице 3.12

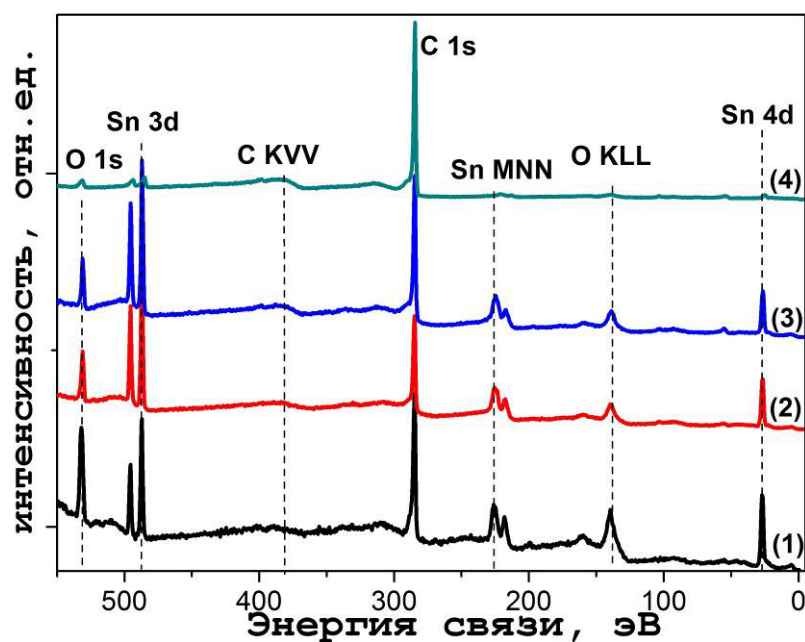


Рисунок 3.21 – Обзорные XPS спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300°C , (3) – 500°C , (4) – 800°C .

Из данных Таблицы 3.12 видно, что с увеличением температуры вакуумной термообработки на поверхности композита увеличивается концентрация углерода, концентрация кислорода снижается. При этом, концентрация олова также имеет тенденцию к понижению, однако, на различных этапах отжига носит неоднозначный характер. В целом анализ обзорных XPS спектров, а также результатов количественного анализа свидетельствует об удалении металлооксидного слоя с поверхности МУНТ [181,189].

В Таблице 3.12 приведено отношение атомарных концентраций кислорода и олова ($[\text{O}]/[\text{Sn}]$). Данная величина не является коэффициентом стехиометрии оксида олова, однако, она позволяет оценивать взаимодействие компонентов в композите. В § 3.2 было показано, что высокое отношение $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ для исходного композита связано с окислением углерода в стенках МУНТ в процессе формирования композита методом магнетронного распыления.

Таблица 3.12 – Результаты количественного XPS анализа композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления, после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	Концентрация ат. %			[O]/[Sn]
	[Sn]	[O]	[C]	
Без отжига	4,1	23,9	72,0	5,80
300 °C	7,6	17,1	75,3	2,25
500 °C	5,2	10,9	83,9	2,09
800 °C	0,6	2,9	96,5	4,80

Вакуумный отжиг композита при 300°C приводит к снижению концентрации кислорода, (Таблица 3.12). Это связано с термически инициированным разрушением углерод-кислородных групп ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, COOH), присутствующих на поверхности углеродных трубок в исходном композите [181, 189]. При этом относительное содержание олова в поверхностном слое композита возрастает.

Последующий вакуумный отжиг при температуре 500°C приводит к снижению атомарных концентраций, как кислорода, так и олова, что позволяет говорить об удалении металлоксидного компонента с поверхности МУНТ при данном температурном режиме. Отметим, что наличие некоторого избытка кислорода после вакуумного отжига композита при 300°C, а затем 500°C (Таблица 3.12) может свидетельствовать о сохранении определенного количества углерод-кислородных химических связей во внешних стенках МУНТ, а также позволяет предполагать сохранение химического взаимодействия компонентов композита на межфазных границах.

Завершающая стадия термообработки при температуре 800°C приводит к заметному снижению концентрации кислорода и олова. При этом наблюдается значительное увеличение отношения $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ (Таблица 3.12). Избыток кислорода в данном случае позволяет говорить об увеличении количества углерод-кислородных химических связей. Более детальный анализ изменения химического

и структурного состояния композита в условиях вакуумного отжига был проведен по подробным спектрам XPS спектрам линий углерода, кислорода и олова.

На Рисунке 3.22 представлены XPS C 1s спектры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом МР, измеренные после проведения после различных стадий вакуумного отжига. Результаты разложения спектров представлены в Таблице 3.12.

Спектр исходного композита (Рисунок 3.22(а)), а также результаты его разложения на компоненты подробно обсуждались в § 3.2. Как видно (Рисунок 3.23(б) и Таблица 3.13), в спектре композита после первой стадии вакуумного отжига (300 °С) наблюдается заметное снижение полуширины линии C 1s ($\sim 0,2$ эВ). Результаты разложения показывают увеличение интенсивности компонента, отвечающего графитизированному углероду, (C=C) и заметное снижение интенсивности компонентов, отвечающих углерод-кислородным химическим связям (C-O-C/C-O, C=O/COOH) и дефектным (C-C) связям. Снижение интенсивности компонентов, отвечающих C-O-C/C-O, C=O/COOH связям согласуется с результатами количественного XPS анализа (Таблица 3.11). Кроме того, в C 1s спектре композита после первой стадии вакуумного отжига (Рисунок 3.22(б)) отмечается формирование дополнительной особенности в низкоэнергетичной области спектра ($\sim 283,5$ эВ), что по данным [194] может указывать на увеличение количества дважды координированных атомов углерода. Это также может быть следствием удаления кислорода при разрушении углерод-кислородных химических связей. При этом низкая температура отжига (300°С) не приводит к термоиндуцированной перестройке структуры и отжигу существующих и вновь формируемых структурных дефектов.

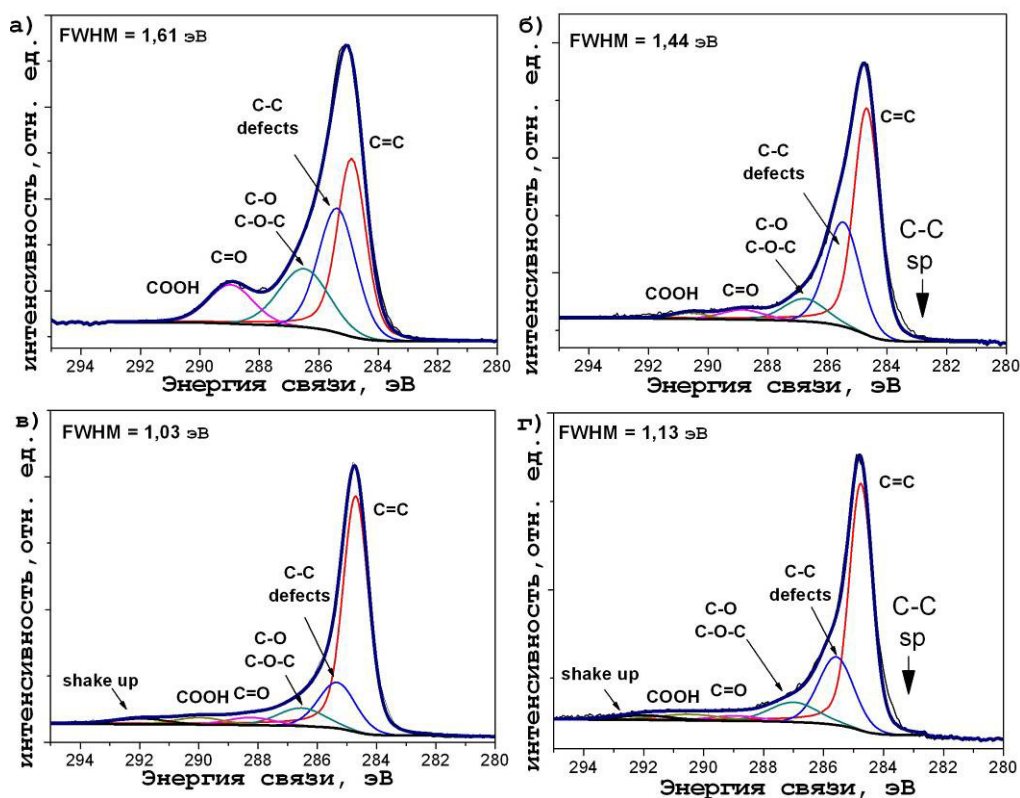


Рисунок 3.22 – XPS спектры углерода C 1s с разложением на компоненты композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300°C , (3) – 500°C , (4) – 800°C .

Как видно (Таблица 3.13 и Рисунок 3.22(в)), последующая стадия вакуумного отжига (500°C) композита приводит к значительному снижению полуширины линии углерода ($\sim 0,4$ эВ). Наблюдается дальнейшее понижение интенсивности компонентов, отвечающих окисленному углероду и дефектным (C-C)-связям. При этом отмечается рост интенсивности компонента углерода в составе $\text{sp}^2(\text{C}=\text{C})$ -связей, а также наличие «shake up»- сателлита. Кроме того в данном спектре не наблюдается низкоэнергетического компонента, отвечающего дважды координированным углеродным атомам (283,5 эВ). Всё это указывает на отжиг структурных дефектов, сформированных как на стадии формирования композита, так и дефектов, формируемых на первой стадии вакуумного отжига, в результате разрушения углерод-кислородных химических связей.

Таблица 3.13 – Характеристики XPS спектров углерода композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, синтезированного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига

Температура отжига	C 1s		Относительная площадь компонентов C 1s, %				
	Положение Максимума, эВ	FWHM, эВ	[C=C]	C-C defects	[C-O]	[C=O] +[COOH]	[shake up]
Без отжига	284,9	1,61	39,0	30,3	19,7	11,0	-
300 °C	284,9	1,44	57,0	29,7	8,0	5,2	> 1
500 °C	284,8	1,03	67,4	17,2	8,0	4,7	2,7
800 °C	284,8	1,13	61,0	22,0	8,9	5,9	2,2

Можно было бы ожидать, что последующий этап вакуумного отжига композита при температуре 800°C приведёт к дальнейшей графитизации углерода в стенках углеродных трубок. Однако, как видно из Рисунка 3.22(г) в XPS C 1s спектре происходит небольшое увеличение полуширины линии и наблюдается формирование низкоэнергетической особенности спектра (~283,5 эВ), отвечающей дважды координированным атомам углерода [194]. По данным Таблицы 3.12 наблюдается также увеличение интенсивности компонентов, отвечающих дефектным (C-C)-связям и окисленным состояниям углерода (C-O, C=O/COOH). Такие изменения спектра углерода, напротив, указывают на повышение дефектности структуры стенок МУНТ, а также окисление их поверхностных слоёв. Напомним, что по результатам количественного XPS анализа композита, также было предположено окисление углерода в стенках МУНТ в результате высокотемпературного вакуумного отжига (800°C). Причины окисления поверхности МУНТ на высокотемпературной стадии термообработки будут изложены ниже.

На Рисунке 3.23 представлены XPS спектры олова ($\text{Sn } 3d_{5/2}$) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР, измеренные после различных стадий вакуумного отжига. Как было показано в § 3.2, в XPS спектре $\text{Sn } 3d_{5/2}$ исходного композита (Рисунок 3.23(а)) основной широкий компонент (487,0 эВ) соответствует нестехиометрическому оксиду SnO_x . Низкоэнергетический компонент соответствует олову в металлическом состоянии (484,9 эВ), а

компонент, расположенный на высоких энергиях связи (488,7 эВ) отвечает олову в составе Sn-O-C химических связей.

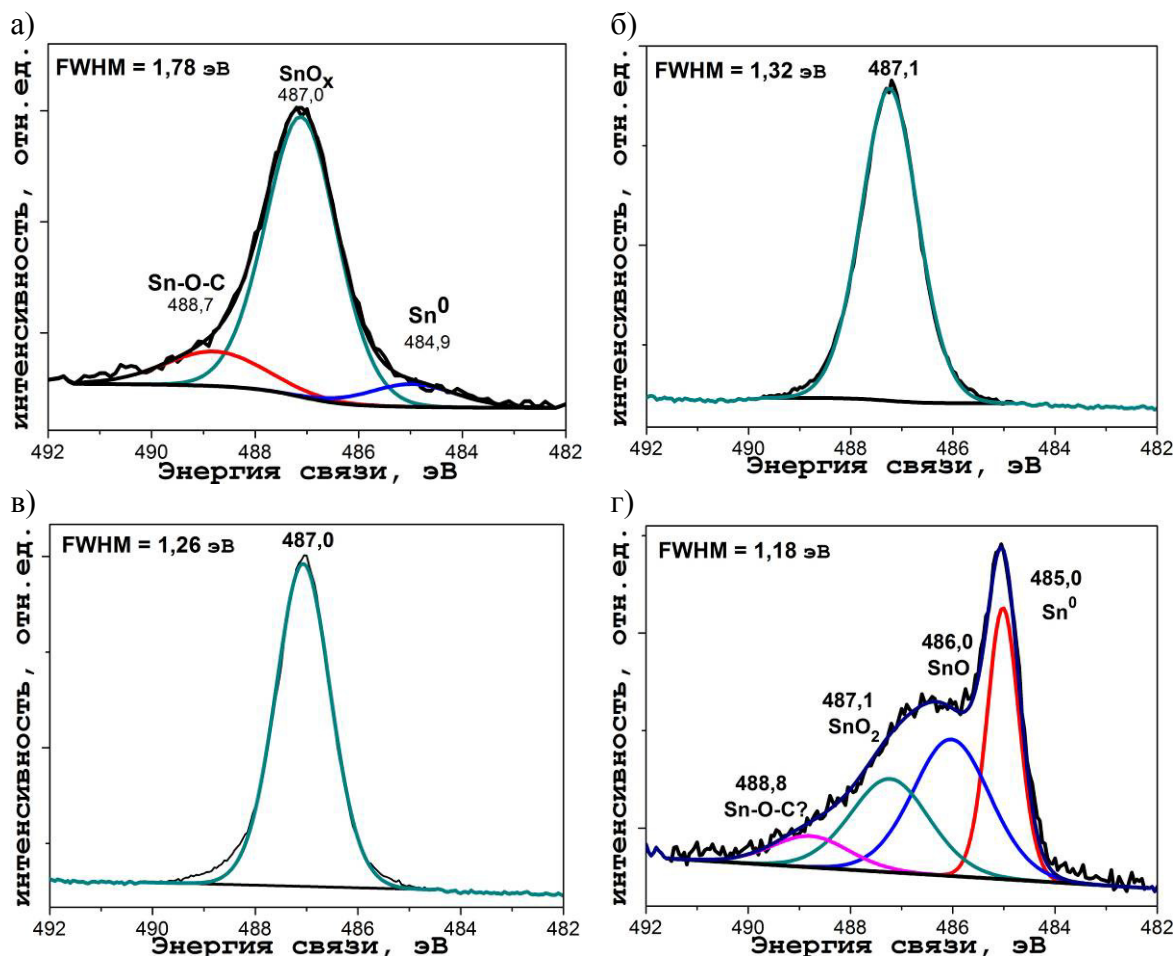


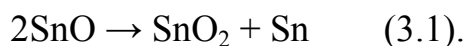
Рисунок 3.23 – XPS спектры олова ($\text{Sn } 3d_{5/2}$) с разложением на компоненты композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления, после различных режимов вакуумного отжига: (а) – без отжига, (б) – 300°C , (в) – 500°C , (г) – 800°C .

Как видно (Рисунок 3.23(б,в)), после первых 2 стадий вакуумного отжига композита наблюдается постепенное снижение полуширины XPS линии $\text{Sn } 3d_{5/2}$. Как показывают результаты разложения, в данных спектрах присутствует только один компонент. Снижение полуширины линии может указывать на повышение однородности состава металлоксидного компонента композита.

В §3.1-§3.2 методами EDX, ЭОС, XPS и XANES было показано, что в составе металлоксидного слоя, покрывающего поверхность МУНТ, наблюдается значительный дефицит кислорода и присутствие оксидов Sn(II). Как известно, при

температурах выше 300°C двухвалентный оксид олова является неустойчивым и диспропорционирует, с образованием оксида Sn(IV) и металлического Sn [89, 181, 187].

Для случая стехиометрического SnO реакция выглядит следующим образом:



Поскольку в данном случае имеется существенный дефицит кислорода в составе оксида олова, то формируемый оксид Sn (IV), предположительно, также будет обладать дефицитом по кислороду (SnO_{2-x}) и, в силу дефектности состава, будет обладать дефектной кристаллической структурой. Металлическое олово, формируемое в результате реакции диспропорционирования оксида, при данных температурах (300°C – 500°C) даже при атмосферном давлении находится выше точки плавления и, по-видимому, активно удаляется с поверхности композита [187, 189]. Нельзя исключать, что металлическое олово может также частично окисляться при взаимодействии с дефектными нестехиометрическими оксидами Sn(II) и Sn(IV) и повторно диспропорционировать.

Высокотемпературная стадия вакуумного отжига (800°C) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом МР, приводит к заметным изменениям химического состояния олова в композите. Как видно из Рисунка 3.24(г), максимум наиболее интенсивного и достаточно узкого компонента XPS спектра Sn 3d_{5/2} лежит на энергии связи ~485,0 эВ, что соответствует металлическому Sn. В высокоэнергетической области спектра можно выделить компоненты с максимумами на энергиях связи 486,0 эВ и 487,1 эВ, отвечающих оксидам SnO и SnO₂, соответственно [100, 101]. Однако отсутствие каких-либо чётких локальных максимумов в диапазоне энергий связи, отвечающем оксидам олова позволяет говорить, что наиболее вероятным является присутствие промежуточных субоксидов SnO_x , значительно отличающихся ближним порядком и коэффициентом стехиометрии ($0 < x < 2$). Наличие состояний на высоких

энергиях связи в диапазоне $\sim 488 - 490$ эВ свидетельствует о присутствии олова в составе Sn-O-C связей [190, 186].

Результаты экспериментальных исследований показывают [194, 181, 187, 189], что при данной температуре отжига (800°C) на границах контакта слоя оксида олова с поверхностью МУНТ активируются процессы карботермического восстановления оксидов олова (как оксидов Sn(II), так и Sn(IV)), протекающих по реакции:



Формируемое в результате данной реакции металлическое олово при столь высоких температурах активно удаляется с поверхности углеродных трубок, что приводит к значительному снижению его содержания в композите, наблюдаемого по результатам количественного XPS анализа (Таблица 3.11). В результате реакции карботермического восстановления часть атомов углерода переходит в газообразное состояние и улетает с поверхности композита. По-видимому, именно это и приводит к появлению состояний, отвечающих дважды координированным атомам углерода в XPS C 1s спектре композита, после высокотемпературной стадии вакуумного отжига (Рисунок 3.22(г)). При этом, увеличение количества оборванных связей (неспаренных C 2p-электронов) повышает химическую активность поверхности МУНТ, что приводит к закреплению кислорода и газообразных оксидов углерода, формируемых в результате процессов карботермического восстановления. Этот вывод хорошо коррелирует с результатами анализа XPS спектра C 1s композита для данного режима отжига, показавшего увеличение дефектности и окисление углерода на данной стадии термообработки. Повышение дефектности структуры и закрепление кислородных групп на поверхности МУНТ повышает вероятность химического взаимодействия нестехиометричных субоксидов олова с углеродом на межфазных интерфейсах композита через образование Sn-O-C химических связей.

На Рисунке 3.24 представлены XPS спектры кислорода (O 1s) композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом МР, после различных стадий вакуумного

отжига. Спектр O 1s исходного композита, , приведённый на Рисунке 3.24(а), был подробно рассмотрен в § 3.2. Данный спектр обладает высоким значением FWHM и содержит компоненты, отвечающие кислороду в составе O-C (534,0 эВ), O=C (532,9 эВ) [171], Sn-O-C (532,0 эВ) [158], O-Sn (530,9 эВ) связей [100, 101, 112, 171].

Как видно, ширина XPS линии кислорода заметно снижается после первых двух стадий вакуумной термообработки (300°C и 500°C) (Рисунок 3.24(б,в)). При этом заметно увеличивается вклад компонента, отвечающего кислороду, находящемуся в составе оксида олова (530, 9 эВ). Снижение полуширины линии кислорода при доминировании компонента O-Sn подтверждает некоторую гомогенизацию состава оксида олова в результате процессов диспропорционирования оксидов Sn(II). Понижение интенсивности компонентов, отвечающих кислороду в химической связи с углеродом (O-C, O=C и Sn-O-C) указывает на частичное разрушение таких связей [181, 187, 189], что хорошо согласуется с результатами анализа XPS линии углерода (Рисунок 3.24). Снижение интенсивности и незначительное различие энергетических положений компонентов кислородного спектра, отвечающих O=C и Sn-O-C связям, делает затруднительным разделение данных состояний в XPS спектре в виде отдельных компонентов. На рисунках 3.24(б,в) данные состояния кислорода (O=C и Sn-O-C) в XPS спектре обобщены в виде одного компонента с максимумом на энергии связи ~532,4 эВ. Стоит отметить, что наличие высокоэнергетических компонентов кислородного спектра (отвечающих O-C, а также O=C/Sn-O-C связям) наблюдается даже в спектре композита после отжига при 500°C (Рисунок 3.24(в)). Это может указывать на достаточно высокую термическую стабильность данных химических связей на межфазных интерфейсах, расположенных под слоем металлоксидного компонента, либо на формирование данных связей в процессе остывания композита (в силу сохранения определенной дефектности структуры и состава, как оксида, так и внешних стенок МУНТ).

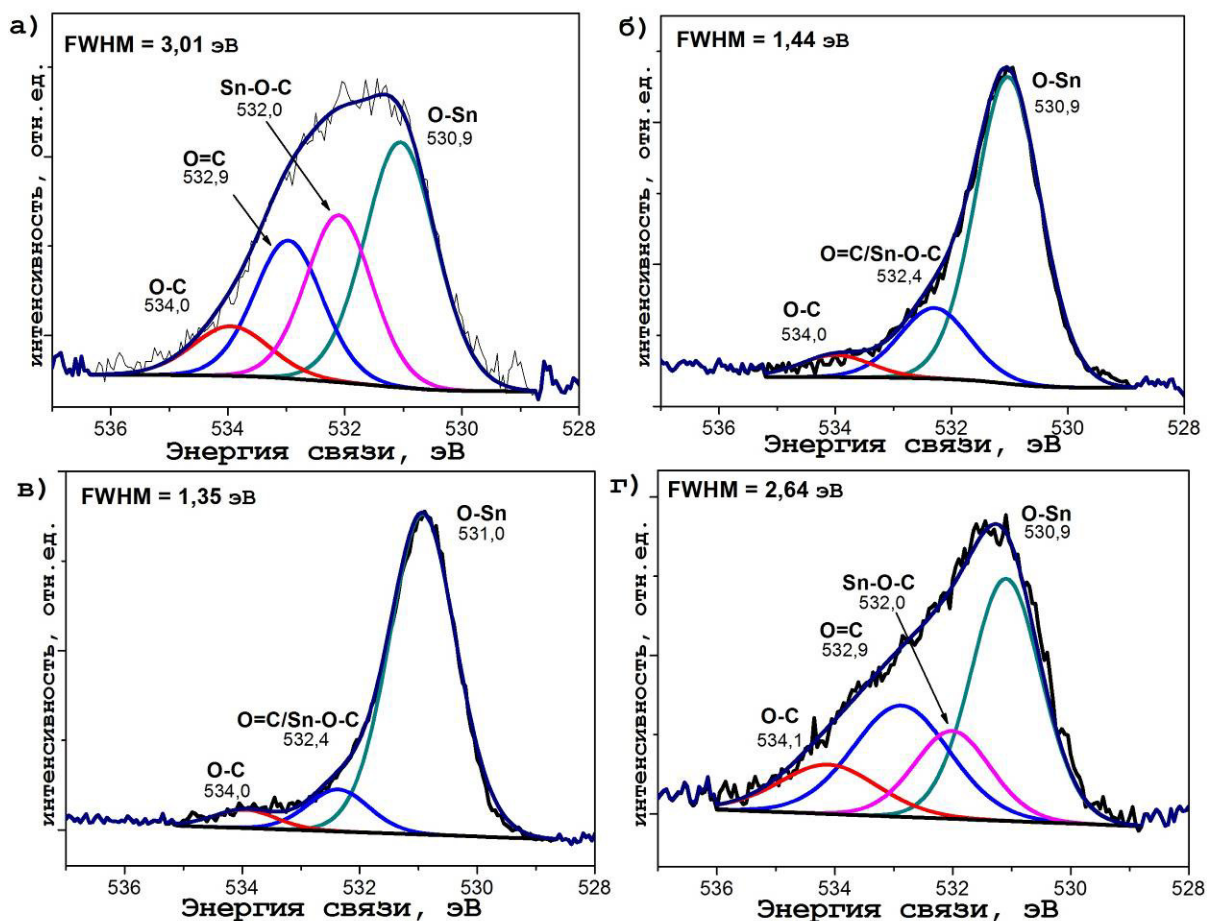


Рисунок 3.24 – XPS спектры кислорода O 1s с разложением на компоненты композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом магнетронного распыления, после различных режимов вакуумного отжига: (а) – без отжига, (б) – 300 °C, (в) – 500 °C, (г) – 800 °C.

В XPS спектре кислорода после высокотемпературной стадии вакуумного отжига (800°C) наблюдается значительное изменение формы и увеличение полуширины линии (Рисунок 3.24(г)). Разложение спектра показывает наличие интенсивных компонентов, отвечающих кислороду в составе O-C-, O=C-, а также Sn-O-C-связей. Это хорошо согласуется с результатами количественного XPS анализа композита (Таблица 3.11) и XPS спектра C 1s, которые показали окисление углерода в составе композита после данной стадии отжига. Присутствие в спектре кислорода компонента, отвечающего Sn-O-C связям, подтверждает предположение о наличии ковалентного взаимодействия

нестехиометрических субоксидов олова с дефектной и окисленной поверхностью МУНТ, выполненного на основании анализа XPS спектров олова (см. Рис 3.24(г)).

3.3.2.2 Данные XANES

На Рисунке 3.25 представлены XANES спектры К-края углерода композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления, после различных стадий вакуумного отжига. В качестве эталона сравнения на Рисунке 3.25(а) приведён также спектр массива МУНТ после вакуумного отжига при температуре 800°C . Подробные участки спектров, включающие энергетический диапазон, расположенный между $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ - и $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонансами, приведены на Рисунке 3.25(б).

Спектр К-края поглощения углерода исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом магнетронного распыления (Рисунок 3.25(а,б), кривые 1), подробно обсуждался в § 3.2. Форма и особенности данного спектра указывают на значительные искажения кристаллической структуры внешних стенок МУНТ и присутствия большого количества различных углерод-кислородных групп (гидроксидных, фенольных, эпоксидных, эфирных, карбоксильных и карбонильных).

Как видно из Рисунка 3.25, вакуумный отжиг композита приводит к постепенному увеличению интенсивности $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (А) и сдвигу его максимума в XANES спектрах композита с ростом температуры отжига на значение энергии фотонов $\sim 285,3$ эВ, характерное для спектров исходного массива МУНТ (См. § 3.2). С ростом температуры вакуумного отжига отмечается постепенное формирование характерной тонкой структуры $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (ВС), а также увеличение интенсивности и формирование достаточно четких спектральных особенностей (Е) и (F) в высокоэнергетическом диапазоне спектров поглощения. При этом наблюдается снижение интенсивности максимумов, характеризующих $\pi^*(\text{C}-\text{OH})$ -, $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ - и $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ -состояния углерода. Указанные изменения XANES спектров углерода свидетельствуют о термически инициированном отжиге структурных дефектов, разрушении химических

углерод-кислородных связей и графитизации углерода в стенках МУНТ в процессе вакуумного отжига композита [181, 187 186].

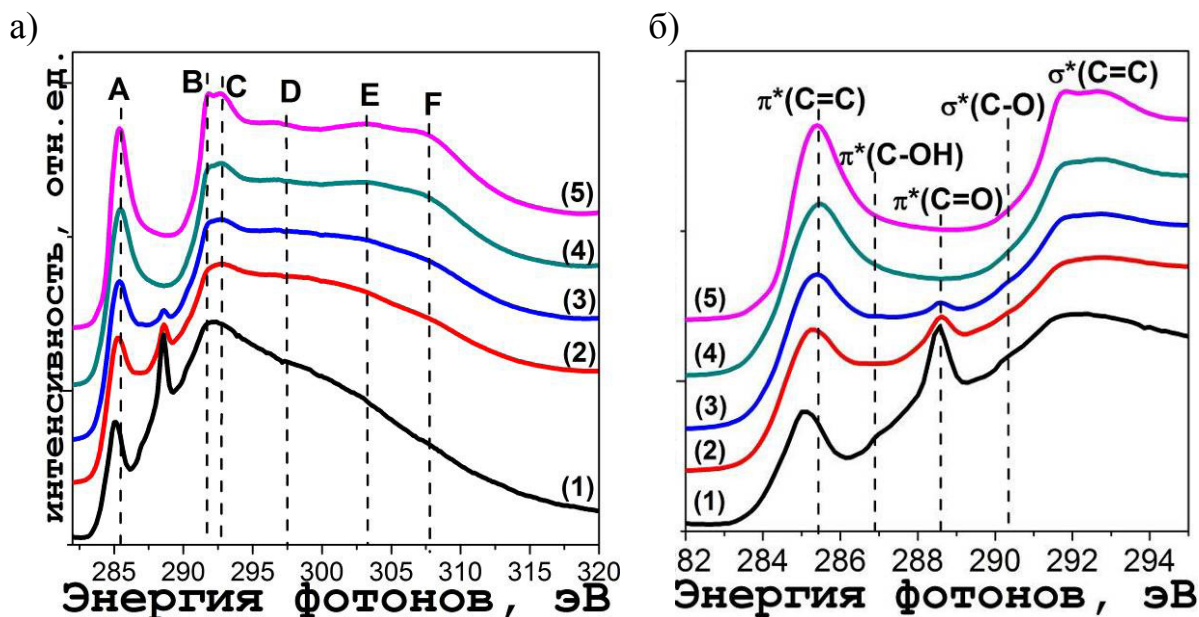


Рисунок 3.25 – XANES спектры С К-края для композита $SnO_x/МУНТ$, полученного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – $300^\circ C$, (3) – $500^\circ C$, (4) – $800^\circ C$, (5) – спектр исходного массива МУНТ после вакуумного отжига $800^\circ C$ (На Рисунке 3.25(б) представлены те же спектры в диапазоне энергий фотонов 282-295 эВ).

Из Рисунка 3.25(б) видно, что максимумы, отвечающие $\pi^*(C=O)$ - и $\sigma^*(C-O)$ -состояниям углерода сохраняются в спектре композита даже после вакуумной термообработки при $500^\circ C$. Это указывает на частичное сохранение $C=O$, $C-O$ химических связей, а также позволяет предполагать сохранение ковалентного взаимодействия ($Sn-O-C$ связей) на межфазных интерфейсах композита. Этот результат хорошо согласуется с результатами анализа XPS спектра кислорода, проведенного в предыдущем параграфе (см. Рисунок 3.24), который также показал сохранение $C-O$, $C=O$ и $Sn-O-C$ состояний в спектрах $O 1s$ после первых двух стадий вакуумной термообработки ($300^\circ C$ и $500^\circ C$) [181, 189].

В XANES С К спектре композита, после проведения высокотемпературной стадии вакуумного отжига (Рисунок 3.25(а,б), кривая 4) не наблюдается каких-

либо выраженных спектральных особенностей, соответствующих формированию химических связей углерода и кислорода. Форма спектра композита после высокотемпературной стадии вакуумного отжига свидетельствует о достаточно высокой степени графитизации углерода в стенках МУНТ (Рисунок 3.25(а)). В высокоэнергетической области спектра наблюдается формирование хорошо разрешенных спектральных особенностей (**E**) на энергии фотонов ~ 302 эВ и (**F**) на энергии фотонов ~ 307 эВ), характеризующих степень дальнего порядка в стенках МУНТ [37, 39, 181]. Соотношение интенсивностей $\pi^*(C=C)$ - и $\sigma^*(C=C)$ -резонансов в данном спектре (Рисунок 3.26(б), кривая 4) достаточно близко к спектру исходного массива МУНТ, после аналогичной процедуры вакуумного отжига (Рисунок 3.25(б), кривая 5). Однако, видно, что спектр отожжённого композита (Рисунок 3.26(б), кривая 4) обладает более широким $\pi^*(C=C)$ -резонансом (**A**), а $\sigma^*(C=C)$ -резонанс (**BC**) обладает менее выраженной тонкой структурой. Это, в свою очередь, указывает на наличие некоторых искажений локального порядка в стенках МУНТ в композите после проведения высокотемпературной стадии вакуумного отжига. Напомним, что формирование структурных дефектов на поверхности МУНТ в результате процессов карботермического восстановления оксида олова на межфазных интерфейсах композита, было показано по результатам XPS анализа (см. § 3.3.2.1).

На Рисунке 3.26 приведены XANES спектры Sn М-края композита SnO_x /МУНТ, сформированного методом МР, измеренные после различных стадий вакуумной термообработки. Спектр Sn М исходного композита (Рисунок 3.26, кривая 1) подробно обсуждался в §3.2. Его форма и интенсивность основных особенностей указывает на аморфное состояние и дефектность состава оксида олова, связанную с дефицитом кислорода. Как видно, первая стадия вакуумного отжига композита ($300^\circ C$) приводит к заметному росту интенсивности максимумов **A**₁ и **C** в XANES спектрах Sn М-края, которые характеризуют наличие в структуре оксида олова оборванных химических связей, обусловленных вакансиями кислорода (Рисунок 3.26, кривая 2). При этом интегральная интенсивность основных краёв поглощения (**AB**) и (**DE**),

значительно понижается. Это свидетельствует о снижении количества кислорода в составе оксида олова и его частичном восстановлении. Данная тенденция перераспределения интенсивностей основных резонансов поглощения в XANES спектре олова наблюдается также после вакуумного отжига при 500°C. (Рисунок 3.26, кривая 3). В указанном спектре наблюдаются высокоинтенсивные «вакансионные» максимумы спектра поглощения A_1 и C , а интенсивность основных резонансов M_5 - и M_4 - краёв поглощения (AB) и (DE) снижается практически до нуля. Это свидетельствует о значительном снижении содержания кислорода в оксиде и частичном восстановлении олова [113, 181, 187, 189].

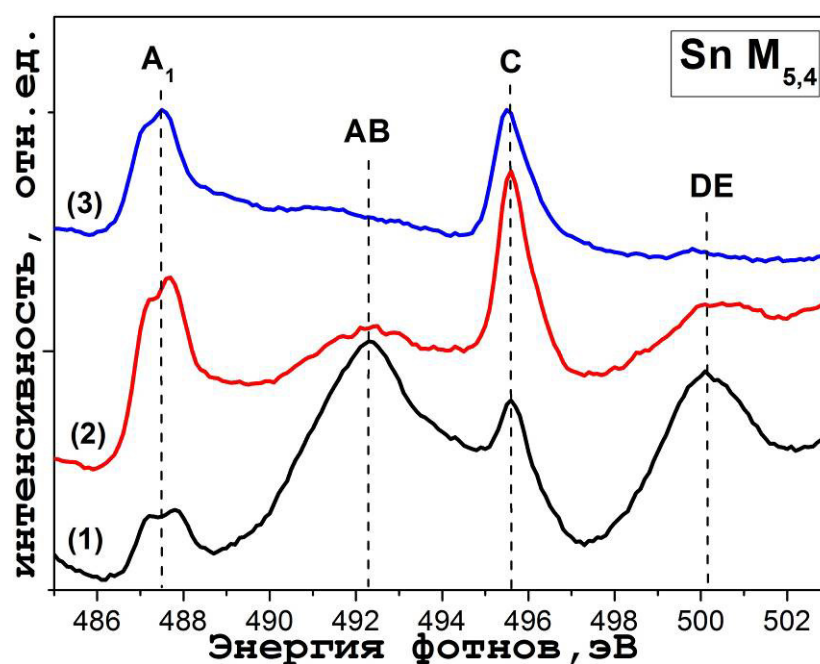


Рисунок 3.26 – XANES спектр Sn M-края для композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига, (2) – 300°C, (3) – 500°C.

Напомним, что в § 3.3.2.1 по результатам анализа основных XPS линий олова ($\text{Sn } 3d_{5/2}$) и кислорода ($\text{O } 1s$) было показано, что на первых двух этапах вакуумного отжига в приповерхностном слое композита протекают процессы диспропорционирования нестехиометрических оксидов Sn(II) . В результате этого наблюдается гомогенизация состава оксида олова, а активное восстановление оксида олова до металлического состояния начинается лишь на

высокотемпературной стадии вакуумной обработки (800 °C). В данном случае, при анализе спектров XANES олова эффективная глубина анализа может достигать ~20 нм. При этом форма спектров поглощения Sn М-края свидетельствует, что заметное восстановление оксида олова происходит уже на первых двух стадиях вакуумного отжига. По-видимому, процесс диспропорционирования нестехиометрических оксидов олова в условиях вакуумного отжига (300°C) приводит к формированию слоя оксида олова с гетерогенным по глубине составом. При этом формирующиеся в результате диспропорционирования оксиды с более высоким содержанием кислорода, в силу меньшей плотности, будут формироваться ближе к поверхности. Таким образом, нижележащие слои металлоксидного компонента на поверхности МУНТ состоят из более дефицитного по кислороду (а, следовательно, более плотного) оксида олова.

Значительное увеличение интенсивности «вакансионных» максимумов (A_1 и C) в XANES спектре олова, после проведения вакуумного отжига при 500°C может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, результаты количественного элементного анализа по данным XPS показали снижение отношения атомарных концентраций $[O]/[Sn]$ в композите после данной стадии отжига (см. Таблицу 3.11), что может быть вызвано десорбцией решеточного кислорода с поверхности металлооксидного слоя [111]. Кроме этого, значительная дефектность кристаллической структуры как стенок МУНТ, так и оксида олова в композите, полученном методом МР могут приводить к понижению температуры активации процессов карботермического восстановления оксида олова на межфазных границах [196]. Таким образом, некоторые несоответствия данных XPS и XANES, относительно химического состояния олова при отжиге композита, связаны с различной глубиной анализа данных методов и различием процессов, протекающих на поверхности металлоксидного слоя и на границах его контакта с поверхностью МУНТ.

Как показали результаты XPS анализа (§ 3.3.2.1, Таблица 3.11) высокотемпературная стадия вакуумного отжига (800°C) приводит к

значительному снижению концентрации олова на поверхности МУНТ в композите $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированном методом магнетронного распыления (до $\sim 0,6$ ат.%). Столь низкое содержание олова на поверхности композита приводит к отсутствию Sn M-края поглощения в XANES спектре композита после высокотемпературного вакуумного отжига (800°C).

3.3.2.3 Данные ПЭМ

Для подтверждения результатов XPS и XANES анализа изменения структурного и химического состояния композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР, после вакуумной термообработки, был проведён дополнительный анализ с применением метода ПЭМ. Результаты данного исследования приведены на Рисунке 3.27. Анализ ПЭМ изображений различных участков композита показал значительное снижение количества металлоксидного компонента на поверхности МУНТ после вакуумной термообработки по сравнению с исходным композитом (см. § 3.1), что хорошо согласуется с результатами количественного XPS анализа (см. Таблицу 3.11). На поверхности МУНТ в отожженном композите присутствуют отдельные кластеры металлоксидного компонента с характерными размерами не более ~ 10 нм (Рисунок 3.27(а-е)). Наблюдаемый на ПЭМ изображениях контраст, позволяет говорить, что внутренние области данных кластеров обладают более плотной упаковкой атомов. Подробный анализ участка ПЭМ изображения с металлоксидным кластером (вставка на Рисунок 3.28(е)) показывает, что внутренний объём металлоксидного кластера, закрепленного на поверхности МУНТ, обладает строгим кристаллическим строением. При этом значение межплоскостного расстояния ($0,29$ нм) соответствует межплоскостному расстоянию тетрагонального $\beta\text{-Sn}(200)$ [197]. Это позволяет заключить, что внутренняя область наблюдаемых кластеров представлена металлическим оловом. Менее упорядоченный и более рыхлый слой на их поверхности, по-видимому, является нестехиометрическим оксидом олова. Присутствие в композите после термообработок, как металлического олова, так и значительно различающихся по составу субоксидов олова было установлено методом XPS в § 3.3.2.1.

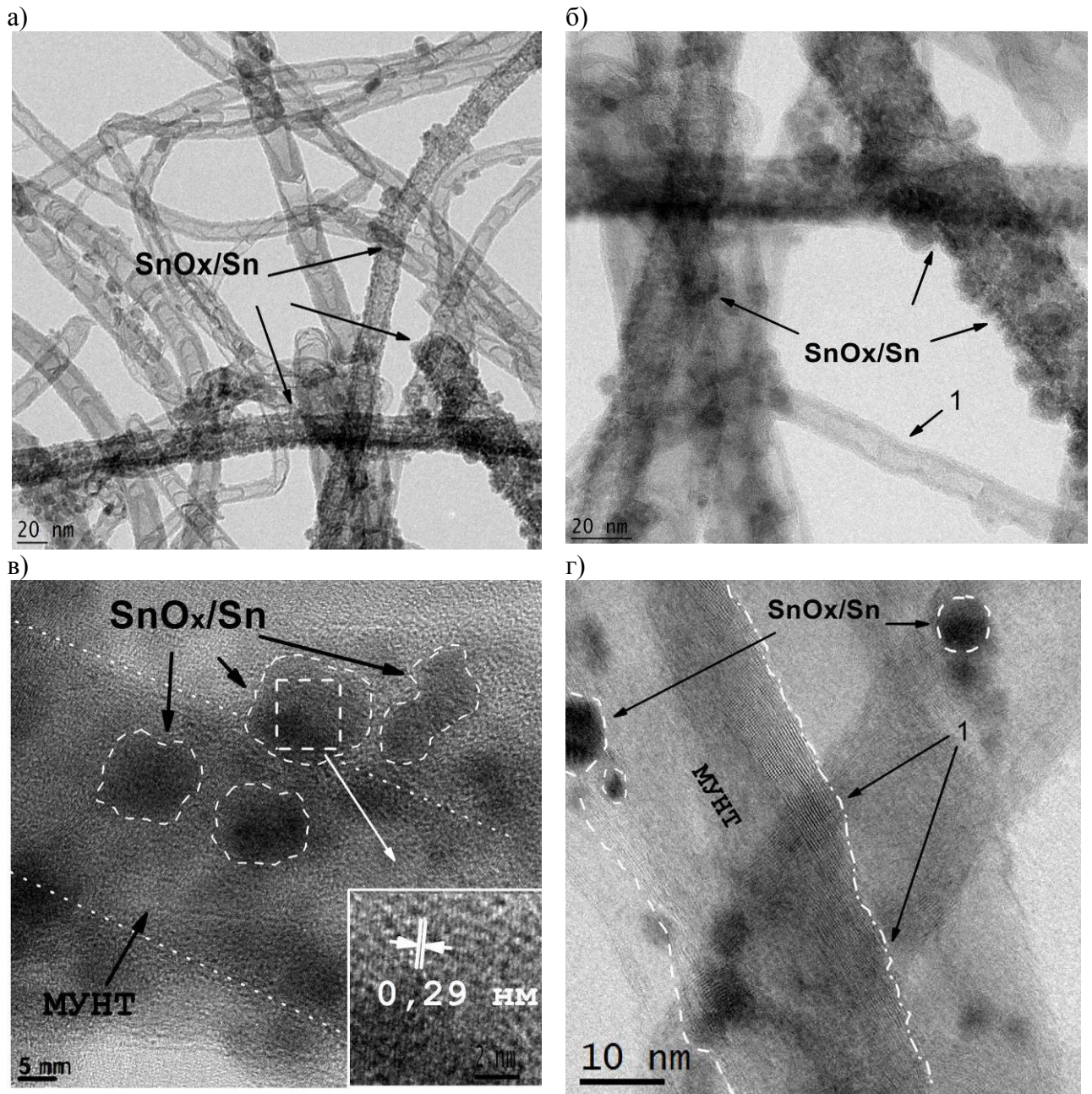


Рисунок 3.27 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР после высокотемпературной стадии (800°C) вакуумного отжига. Цифрами (1) на рисунке обозначены дефектные области на поверхности МУНТ.

На ПЭМ изображениях отожжённого композита, наблюдается присутствие отдельных МУНТ, покрытых сплошным слоем металлооксидных кластеров на достаточно протяженных участках (Рисунок 3.27(а,б)). Логично, предположить, что такие МУНТ находились в приповерхностной области композита, и в, силу этого, обладали наиболее массивным слоем металлоксидного компонента,

покрывающим их поверхность. Сплошность слоя металлоксидных кластеров на поверхности этих МУНТ может указывать на сохранение достаточно высокой адгезии данных кластеров к поверхности углеродных нанотрубок в композите после проведения вакуумного отжига. Одной из причин высокой адгезии может являться сохранение части структурных дефектов в стенках МУНТ, а также углерод-кислородных групп и гетерофазных химических связей (Sn-O-C) вблизи межфазных интерфейсов композита на всех этапах вакуумного отжига. Напомним, что сохранение определенного количества структурных дефектов, углерод-кислородных, а также Sn-O-C химических связей на всех этапах вакуумного отжига композита, сформированного методом МР, было показано выше по результатам XPS и XANES анализа.

Также на ПЭМ изображениях композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР после высокотемпературной стадии (800°C) вакуумного отжига наблюдается большое количество МУНТ, не имеющих на поверхности кластеров металлоксидного компонента и обладающих значительными дефектами строения внешних стенок. Наиболее дефектные участки стенок МУНТ для наглядности обозначены цифрой (1) на Рисунке 3.27(б,г). Наблюдаются участки МУНТ, содержащие большое количество оборванных графеновых плоскостей, выходящих на поверхность.

На Рисунке 3.28 представлен увеличенный участок ПЭМ изображения наиболее дефектного участка углеродной трубки представленной на Рисунке 3.27(д). Видно, что внутренние стенки МУНТ обладают достаточно высокой степенью графитизации. При этом внешняя поверхность МУНТ содержит большое количество дефектных участков и оборванных графеновых плоскостей (обозначены стрелками). Указанные дефекты наблюдаются на ПЭМ изображениях в большом количестве, что подтверждает участие атомов углерода из внешних слоёв МУНТ в процессах карботермического восстановления оксида с их последующим удалением.

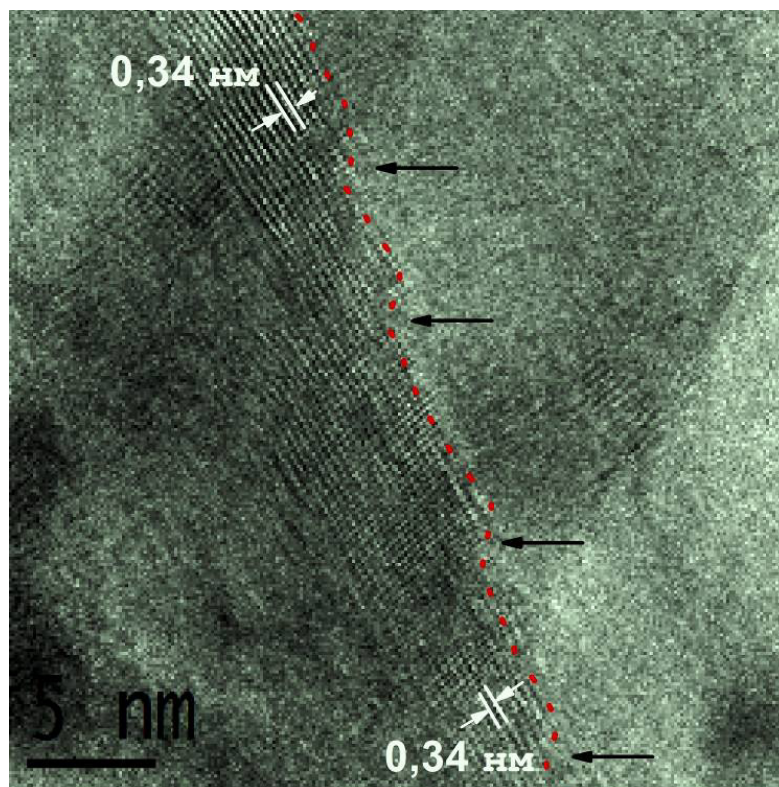


Рисунок 3.28 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР после высокотемпературной стадии (800°C) вакуумного отжига. (Увеличенный фрагмент участка поверхности МУНТ, приведённого на Рисунке 3.28(д)).

Таким образом, изложенные в § 3.3.2 результаты XPS, XANES и ПЭМ анализа, позволили определить основные механизмы процессов, протекающих в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР, в зависимости от температурного режима вакуумной термообработки. Показано, что вакуумный отжиг композита при температурах 300°C и 500°C приводит к гомогенизации состава оксида олова в поверхностном слое металлооксидного компонента в результате процессов диспропорционирования нестехиометрических субоксидов олова. При этом наблюдается термически инициированное снижение дефектности и частичное восстановление кристаллической структуры внешних стенок МУНТ, а также снижение количества углерод-кислородных химических связей, присутствующих в составе внешних стенок МУНТ исходного композита. Однако

определенная часть углерод-кислородных связей, а также связей Sn-O-C по данным XANES и XPS сохраняется вблизи межфазных интерфейсов даже после проведения второй стадии вакуумного отжига (500°C). Высокотемпературная стадия вакуумного отжига (800°C) приводит к карботермическому восстановлению оксида олова в местах его контакта с поверхностью углеродных трубок. В результате этого происходит существенная трансформация структурно-морфологического состояния композита, а также частичное удаление металлоксидного компонента с поверхности МУНТ. На поверхности углеродных трубок наблюдается формирование наноразмерных кластеров, представляющих собой кристаллиты металлического олова, покрытые оболочкой из нестехиометрических субоксидов олова. Наличие сплошного покрытия из таких кластеров на поверхности отдельных МУНТ, в совокупности с данными XPS и XANES, говорит об их высокой адгезии к поверхности углеродных трубок, что является дополнительным подтверждением формирования химических Sn-O-C связей на межфазных границах композита.

3.4 Роль структурных дефектов в стенках МУНТ при формировании композитов SnO_x /МУНТ методом CVD

В предыдущих параграфах настоящей главы было показано, что структурно-морфологические особенности композитов SnO_x /МУНТ, а также взаимодействие МУНТ с осаждаемым оксидом олова в значительной степени определяются изменением степени дефектности кристаллической структуры и химического состояния углерода в стенках МУНТ в процессе синтеза. Формирование структурных дефектов и окисление углерода в стенках МУНТ, при получении композита SnO_x /МУНТ методом магнетронного распыления, приводит к повышению адгезии осаждаемого металлоксидного слоя к поверхности МУНТ и химическому взаимодействию компонентов композита на межфазных интерфейсах. При формировании композита SnO_x /МУНТ методом CVD не происходит значительного изменения структурного и химического состояния углерода в стенках МУНТ. В силу этого оксид олова осаждается на поверхность

МУНТ в виде отдельных кластеров, слабо взаимодействующих с внешними стенками МУНТ.

В настоящем параграфе методами XPS и XANES проведён анализ влияния структурных дефектов, введенных в стенки МУНТ предварительным облучением массивов МУНТ непрерывным пучком ионов с энергией 5 кэВ, на формирование композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD. Согласно расчетам и экспериментальным исследованиям [142-146], облучение графита и других углеродных материалов (УНТ, графена) ионами аргона приводит к формированию вакансий, вакансионных комплексов, межслоевых углеродных атомов и др. дефектов кристаллической структуры при использовании существенно меньших энергий ионов.

Исследуемые в настоящем параграфе композиты $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ были синтезированы при минимальной массе навески испаряемых кристаллогидратов SnCl_2 , чтобы сформировать композиты с небольшим содержанием кластеров оксида олова. Снижение количества оксида олова на поверхности достигалось с целью увеличения сигнала от межфазных интерфейсов «оксид олова – МУНТ» в спектрах XPS и XANES.

3.4.1 Структура и химическое состояние углерода в стенках МУНТ по данным XPS и XANES

Анализ обзорных XPS спектров (Рисунок 3.29(a)), исходного и облученного массивов МУНТ указывает на значительное окисление углерода в стенках МУНТ в результате ионного облучения. Количественный XPS анализ, проведённый по обзорным XPS спектрам, показывает, что концентрация кислорода на поверхности МУНТ в результате облучения увеличивается с ~1,5 до ~10 ат.% (Таблица 3.14) [198, 199].

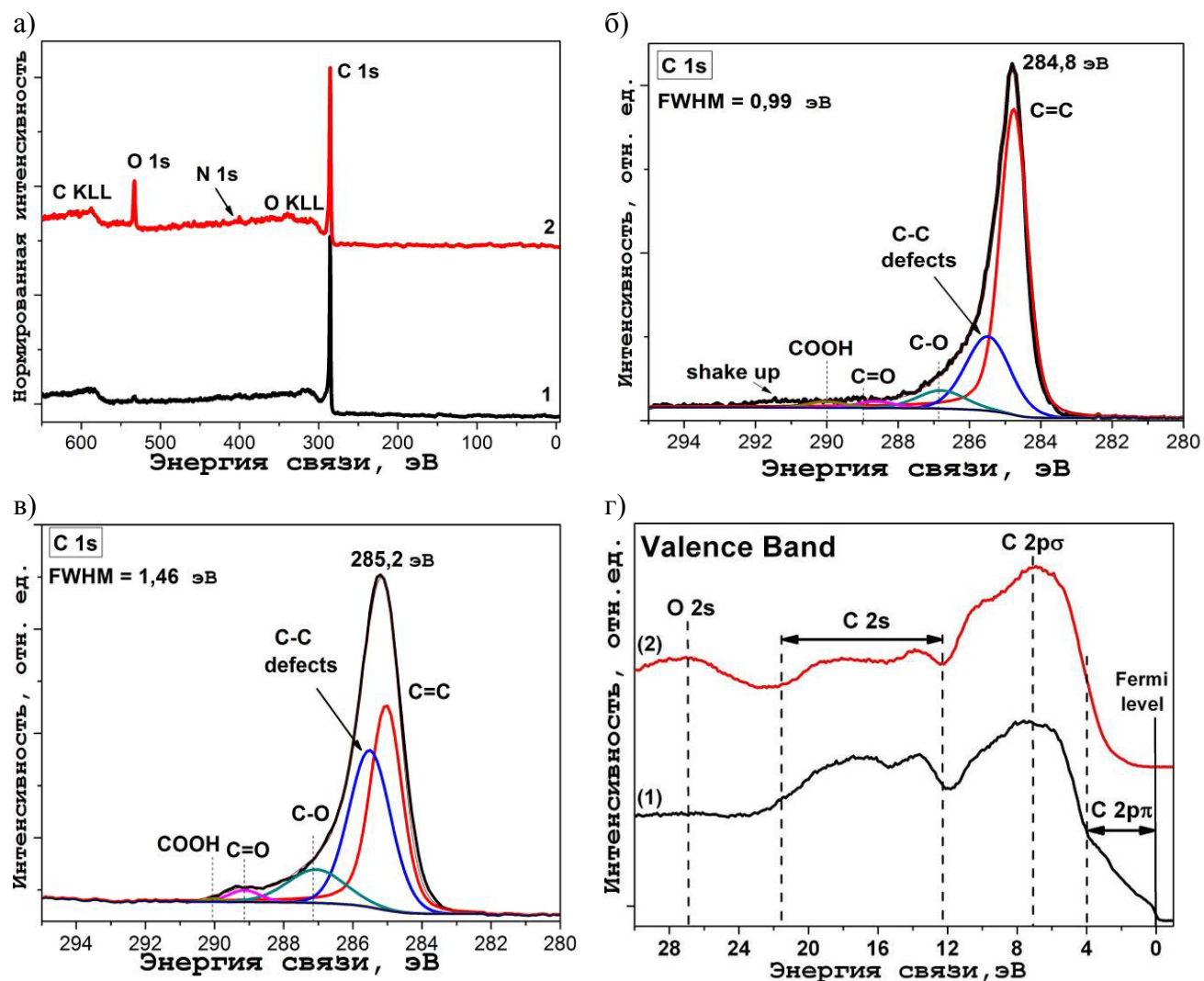


Рисунок 3.29 – (а) – обзорные XPS спектры исходного (1) и облучённого (2) массивов МУНТ; (б) – XPS C 1s спектр исходного массива МУНТ (с разложением), (в) – XPS C 1s спектр облученного массива МУНТ МУНТ (с разложением); (г) - XPS спектры валентной зоны исходного (1) и облучённого (2) массивов МУНТ.

Сравнение XPS спектров углерода (C 1s) исходного и облученного массивов МУНТ (Рисунок 3.29(б,в)) показывает заметное увеличение полуширины линии (FWHM) в спектре облученного массива МУНТ. Результаты разложения XPS C 1s спектров на компоненты, показывают значительное увеличение площади компонентов, соответствующих дефектам графитовой структуры в стенках МУНТ, а также компонентов, отвечающих углероду в составе C-O и C=O, COOH

связей в спектре облученных МУНТ (Рисунок 3.29 (б,в), Таблица 3.14). Важно отметить значительное увеличение интенсивности компонента, отвечающего углероду в составе одинарных С-О связей. Это показывает присутствие гидроксидных (С-ОН) и эпоксидных (С-О-С, О-С-О и т.п) групп которые, могут являться активными центрами химического межфазного взаимодействия при дальнейшем формировании композита [154, 157].

Таблица 3.14 – Результаты XPS анализа исходного и облученного массивов МУНТ

Массив МУНТ	Концентрация, ат. %			Относительная площадь компонента C1s, %			
	[C]	[O]	[N]	[C=C]	[C-C] defects	[C-O]	[C=O] + [COOH]
исходный	96,7	1,3	2,0	69,0	21,4	5,6	4,0
облученный	89,4	9,7	0,9	44,4	35,9	13,3	6,4

Кроме этого в XPS C 1s спектре облученных МУНТ наблюдается значительный положительный сдвиг максимума линии на значение энергии связи 285,2 эВ, что также связано с окислением углерода в стенках МУНТ, поскольку углерод-кислородные группы в структуре sp^2 -гибридизированного углерода являются примесью р-типа. [139]. В работе [55] теоретическими и экспериментальными методами было показано, что наибольший положительный сдвиг энергии связи C 1s уровня вызывает формирование С-ОН и С-О-С групп с участием дважды-координированных атомов углерода в составе вакансионных дефектов в sp^2 -структуре углерода.

Для исследования изменения плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми был проведен анализ XPS спектров валентной зоны исходных и облученных МУНТ (Рисунок 3.29(г)). В XPS спектре валентной зоны исходных углеродных нанотрубок наблюдаются спектральные особенности на энергиях связи ~19 и ~13 эВ, которые отвечают С 2s-состояниям углерода (Рисунок 3.29, кривая 1) [84, 188, 200]. Основным максимум спектра валентной зоны исходных

МУНТ в диапазоне энергий связи $\sim 10-0$ эВ сформирован гибридизированными C $2p$ -состояниями углерода [84, 188, 200]. При этом на энергиях связи от 10 до 4 эВ расположены C $2p_\sigma$ -состояния углерода, а в диапазоне энергий связи от 4 до 0 эВ - C $2p_\pi$ -состояния углерода. Наличие интенсивной особенности, отвечающей C $2p_\pi$ -состояниям в спектре валентной зоны исходных МУНТ свидетельствует о высокой степени кристалличности структуры стенок углеродных нанотрубок. Кроме того, вклад в интенсивность данной спектральной особенности вносят также дополнительные π -электроны электрически активных азотных дефектов.

В спектре валентной зоны облученных МУНТ (Рисунок 3.29(г), кривая 2) наблюдается наличие максимума на энергиях связи ~ 26 эВ, отвечающего O $2s$ -состояниям кислорода [84]. В диапазоне энергий связи $\sim 20-12$ эВ наблюдается снижение интенсивности и понижение контрастности тонкой структуры спектра. Кроме того, в низкоэнергетической области спектра вблизи уровня Ферми отсутствует особенность, отвечающая C $2p_\pi$ -состояниям. Указанные изменения, наблюдаемые в спектре валентной зоны облученных углеродных нанотрубок, свидетельствуют о повышении дефектности стенок МУНТ, их окислении и снижении количества делокализованных π -электронов. Облучение ионами аргона создает радиационные дефекты, приводящие к разрушению системы π -электронов sp^2 -углерода. При этом, появление 2-х координированных атомов углерода в составе вакансионных дефектов, которые обладают высокой реакционной способностью, приводит к закреплению кислорода к стенкам N-МУНТ в виде различных функциональных групп. В результате этого снижается количество свободных носителей заряда на поверхности углеродных нанотрубок.

Таким образом, результаты XPS анализа показали, что формируемые в результате ионного облучения структурные дефекты (вакансии и вакансионные кластеры) приводят к сильному окислению углерода в стенках МУНТ. Показано, что в поверхностных стенках МУНТ предположительно присутствуют углерод-кислородные группы содержащие ненасыщенные C-O связи (гидроксидные, эпоксидные группы), которые могут являться активными центрами межфазного взаимодействия при дальнейшем формировании композита. Кроме этого

установлено, что в поверхностном слое облученных МУНТ, в результате окисления, насыщается дефектами р-типа, что также может повышать вероятность межфазного взаимодействия при осаждении нестехиометричного диоксида олова (SnO_{2-x}), обладающего избытком неспаренных электронов.

На Рисунке 3.30 приведены XANES спектры К-края углерода (C 1s) исходного и облученного массивов МУНТ. Спектр исходного массива МУНТ детально обсуждался в § 3.2 и в данном случае приводится лишь в качестве эталона сравнения. Видно, что спектр облученного ионами аргона массива МУНТ значительно отличается от спектра исходного массива (Рисунок 3.30).

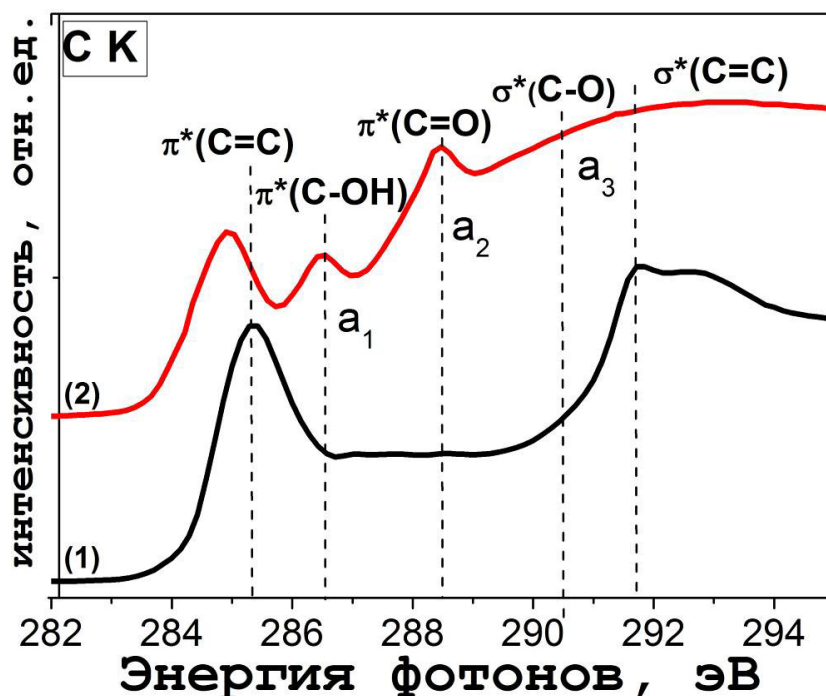


Рисунок 3.30 – XANES C спектры К-края углерода: (1) – исходного массива МУНТ (2) – массива МУНТ облученного Ar^+ .

Отмечается снижение интенсивности $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (А) с одновременным отрицательным сдвигом его максимума на значение энергии фотонов $\sim 284,9$ эВ. При этом наблюдается размытие тонкой структуры $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса, а также присутствие дополнительных спектральных особенностей (a_1), (a_2) и (a_3), отвечающих состояниям углерода в составе различных химических связей с кислородом. Все это указывает на значительное увеличение дефектности

структуры и окислении углерода в стенках облученных МУНТ. Наличие интенсивных локальных максимумов, (a_1) и (a_2) на энергиях фотонов $\sim 286,4$ эВ и $\sim 288,7$ эВ отвечают $\pi^*(C-OH)$ -состояниям углерода в составе фенольных либо гидроксильных групп и $\pi^*(C=O)$ -состояниям углерода в составе карбонильных и карбоксильных химических связей, соответственно [57, 82–84, 185].

В XANES спектре облученного массива МУНТ обозначена также особенность спектра (a_3) на энергии фотонов $\sim 290,4$ эВ, которая не имеет локального максимума (Рисунок 3.30, кривая 2). Однако форма спектра и высокая интенсивность сигнала в данном энергетическом диапазоне (~ 289 – $290,5$ эВ) позволяет говорить о наличии состояний, отвечающих углероду в составе одинарных (C-O) связей ($\sigma^*(C-O)$ -состояния) [86–88]. Наличие протяженного «плеча» без формирования локального максимума в указанном диапазоне спектра рентгеновского поглощения, по-видимому, связано с наличием разнообразного локального окружения углерода в составе одинарных углерод-кислородных связей: C-OH, C-O, C-O-C, O-C-O, $-CO_3$ и т.д., которые формируются на структурных дефектах стенок МУНТ, возникающих в результате применения достаточно высокой дозы ионов при облучении массива. Отметим, что наличие кислородных групп, содержащих одинарные $\sigma(C-O)$ связи, может существенно повысить вероятность химического взаимодействия поверхности облученных МУНТ с оксидом олова при дальнейшем формировании композита $SnO_x/МУНТ$ методом CVD. Кроме того, высокая интенсивность максимума, отвечающего (C-OH)-состояниям, в XANES спектре углерода облученного массива МУНТ говорит о формировании в результате облучения большого количества дважды-координированных атомов углерода, связанных с наличием вакансионных дефектов в структуре МУНТ, которые активно присоединяют к себе водород и (OH)-группы при контакте облученного массива с атмосферой. Как известно гидроксильные группы (C-OH) также могут играть роль активных центров межфазного взаимодействия при последующем формировании композита.

3.4.2 Анализ электронной структуры композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD на предварительно облученных ионами аргона массивах МУНТ

3.4.2.1 Данные XANES

На Рисунке 3.31(a) представлены XANES спектры С К-края композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных на исходном (кривая 1) и облученном массивах МУНТ (кривая 2). Видно, что спектр композита, полученного на исходном массиве МУНТ, (Рисунок 3.31(a), кривая 1) практически не отличается от спектра исходного массива МУНТ, приведённого в предыдущем параграфе (Рисунок 3.31, кривая 1), за исключением наличия достаточно слабоинтенсивного максимума на энергии фотонов $\sim 288,7$ эВ, который соответствует $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ -состояниям углерода в составе карбоксильных и карбонильных групп [82, 84, 185]. Как было показано в § 3.2.1, формирование указанных групп связано с окислением структурных дефектов, присутствующих на поверхности исходных МУНТ (краев графеновых плоскостей и др.) Низкая интенсивность данного резонанса указывает на слабое окисление поверхности исходных МУНТ в процессе формирования композита.

Форма спектра композита, $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного на облученном массиве МУНТ (Рисунок 3.31(a), кривая 2) свидетельствует о значительном изменении структуры и химического состояния углерода в стенках облученных МУНТ после осаждения оксида олова на их поверхность. Наблюдается значительное снижение интенсивности и «размытие» $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -резонанса (\mathbf{A}), а также снижение особенности (\mathbf{a}_1) (энергия фотонов 286,4 эВ). Это указывает на снижение количества углерода в составе $(\text{C}=\text{C})$ -связей, а также снижение количества гидроксильных групп $(\text{C}-\text{OH})$ на поверхности облученных МУНТ в процессе формирования композита. Интенсивность локального максимума (\mathbf{a}_2), отвечающего π^* -состояниям углерода в составе двойных углерод-кислородных связей $(\text{C}=\text{O}/\text{COOH})$, сохраняется достаточно высокой. При этом, на энергии фотонов $\sim 290,4$ эВ наблюдается наличие локальной спектральной особенности (\mathbf{a}_3), расположенной в энергетическом диапазоне спектра, отвечающего $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ -

состояниям углерода. Это указывает на взаимодействие оксида олова с поверхностью предварительно облученных МУНТ и формирование Sn-O-C связей на межфазных границах композита.

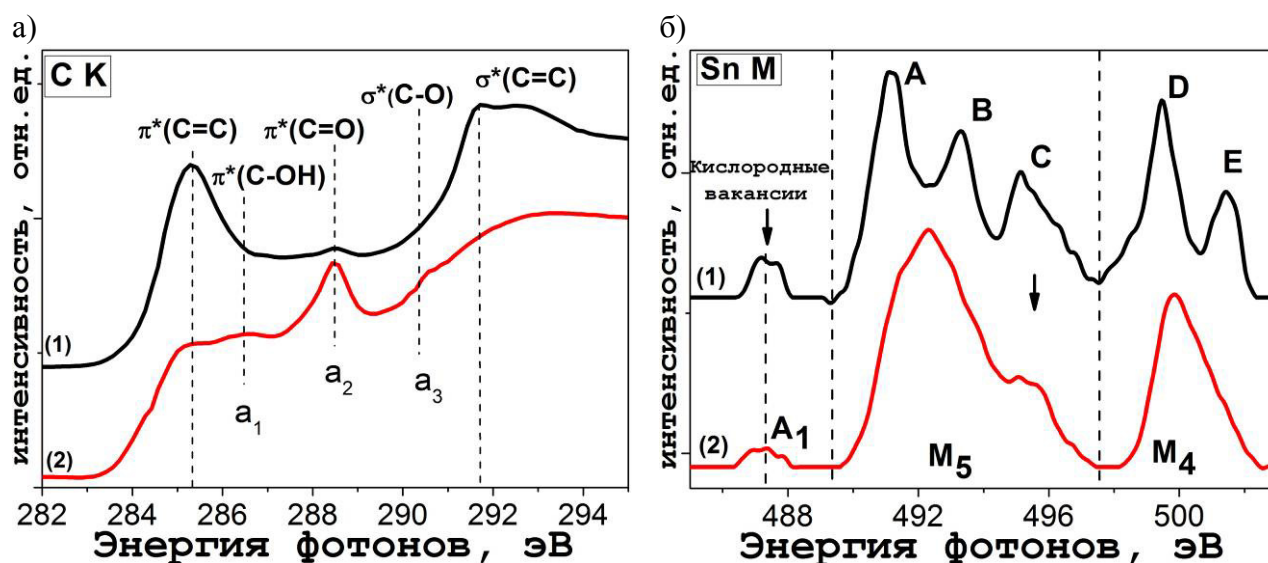


Рисунок 3.31 – XANES композитов SnO_x/МУНТ, сформированных на исходном (1) и облученном (2) массивах МУНТ; (а) – спектры К-края углерода; (б) – спектры М-края олова.

Формирование Sn-O-C связей в данном случае может реализовываться при взаимодействии дефектного оксида олова с эфирными, эпоксидными и карбонатными группами, присутствующими в поверхностных стенках облученных МУНТ в большом количестве. На это указывает понижение интенсивности XANES спектра композита в диапазоне энергий фотонов ~289–291 эВ (Рисунок 3.31(а), кривая 2) по сравнению со спектром облученного массива МУНТ до осаждения оксида олова (Рисунок 3.30, кривая 2), а также наличие локальной особенности на энергиях фотонов 290,4 эВ, присутствие которой по данным работы [154] указывает на формирование химических Me-O-C связей при взаимодействии оксидов металлов с наноструктурированным sp²-углеродом. Наблюдаемое снижение интенсивности π*(C-OH)-состояний позволяет также говорить о замещении гидроксильных групп, закрепленных

вблизи вакансионных дефектов и дважды координированных атомов углерода, на (Sn-O-C)-связи в процессе формирования композита.

На Рисунке 3.32(б) приведены XANES спектры Sn М-края композитов, сформированных на исходном и облучённом массивах МУНТ. Спектр Sn М-края композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, синтезированного на исходном массиве МУНТ, (Рисунок 3.31(б), кривая 1) схож со спектрами оксида олова для композитов, сформированных методом CVD, исследованных в § 3.2.1 и § 3.3.1. Наблюдаются хорошо разрешенные по энергиям резонансы **A**, **B**, **C**, формирующие M_5 -край поглощения и резонансы **D**, **E**, формирующие M_4 -край поглощения, а также присутствие достаточно высокоинтенсивного «вакансионного» максимума A_1 , что указывает на присутствие кристаллического диоксида олова, обладающего дефицитом по кислороду [111–113, 185, 189].

Форма XANES спектра Sn М-края композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного на поверхности облученного массива МУНТ, (Рисунок 3.31(б), кривая 2) свидетельствует о нарушении дальнего порядка в структуре оксида олова, осажденного на поверхность облученных МУНТ. Об этом говорит отсутствие тонкой структуры основных краев поглощения: резонансы **A**, **B**, а также **D**, **E** – не разрешаются по энергиям. Кроме этого, в XANES спектре данного композита особенности A_1 и **C**, характеризующие кислородные вакансии в структуре оксида, обладают значительно меньшей относительной интенсивностью. Снижение количества кислородных вакансий в составе осаждаемого оксида олова, может быть обусловлено взаимодействием дефектного оксида олова с кислородом, входящим в состав кислородсодержащих групп закрепленных на поверхности предварительно облученных МУНТ, с формированием Sn-O-C цепочек. Нарушение кристаллической структуры оксида олова также может являться следствием химического взаимодействия оксида олова с дефектами и кислородными группами на поверхности МУНТ, поскольку формирование межфазных химических связей приводит к искажению структуры формируемых кристаллитов оксида олова на начальных этапах их формирования.

3.4.2.2 Данные XPS

На Рисунке 3.32 представлены обзорные XPS спектры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных в одном цикле на исходном и облученном массивах МУНТ. В спектрах композитов наблюдаются линии кислорода, олова, азота, углерода и хлора, присутствие которого обусловлено особенностями синтеза. Как видно, в спектре композита, сформированного на предварительно облученном массиве МУНТ (Рисунок 3.32, кривая 2), наблюдаются значительно более интенсивные линии олова и кислорода.

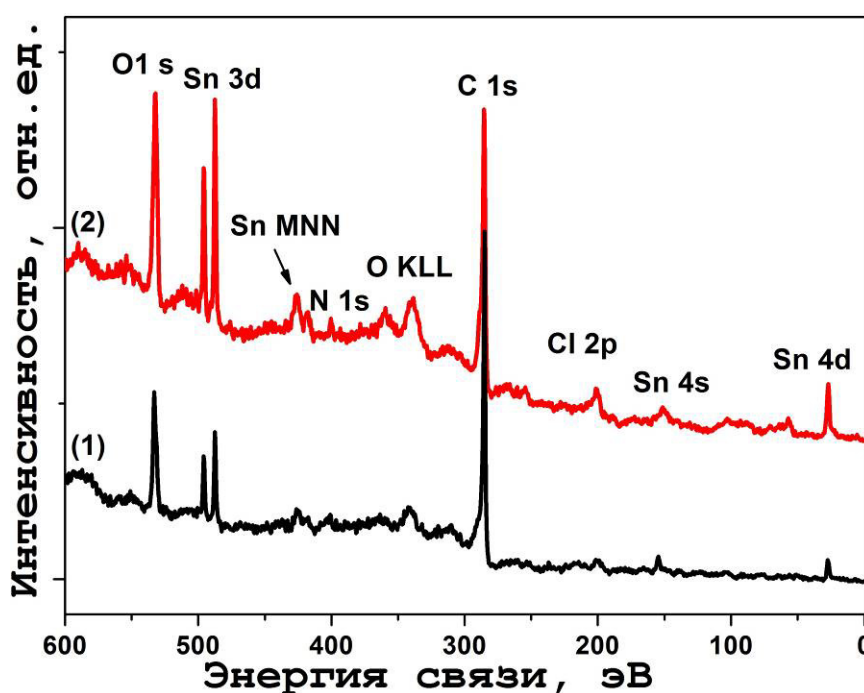


Рисунок 3.32 – Обзорные XPS спектры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных: (1) – на исходном массиве МУНТ (2) – на облученном массиве МУНТ.

Результаты количественного XPS анализа состава поверхности композитов, проведенного по обзорным спектрам, показывают (Таблица 3.15), что содержание олова и кислорода в композите, сформированном на облученном массиве МУНТ более чем в 2 раза превышает его содержание в композите, полученном на исходных МУНТ. Более высокое содержание олова при одинаковых условиях синтеза композитов указывает на повышение вероятности осаждения оксида

олова на поверхности дефектных МУНТ в силу увеличения мест их возможного закрепления (структурных дефектов, оборванных связей и кислородсодержащих функциональных групп).

Таблица 3.15 – Результаты количественного XPS анализа концентрации элементов для композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных на исходном и облученном массивах МУНТ

Композит $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$	Концентрация % ат.				
	[C]	[O]	[Sn]	[N]	[Cl]
На исходном массиве	83,1	13,7	2,0	0,8	0,4
На облученном массиве	70,3	24,5	4,8	0,5	0,9

Спектр XPS C 1s композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного на исходном массиве МУНТ (Рисунок 3.33(а)), обладает достаточно близкими параметрами спектра (формой и значением полуширины линии) к спектрам композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученных методом CVD, исследованных в § 3.2 – 3.3. Результаты разложения данного спектра также показывают незначительное увеличение дефектности и слабое окисление углерода на поверхности исходных МУНТ при формировании композита (Рисунок 3.33(а) и Таблица 3.16). Спектр XPS C 1s композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного на облученном массиве МУНТ, обладает более высоким значением полуширины линии (Рисунок 3.34(б)). Результаты разложения данного спектра (Таблица 3.16) говорят о большом количестве структурных дефектов в стенках углеродных нанотрубок и значительном содержании углерода в составе C=O, C-O химических связей. Высокая интенсивность компонента, отвечающего углероду в составе одинарных C-O связей (Таблица 3.16) хорошо согласуется с результатами XANES анализа и говорит в пользу вероятного химического взаимодействия между дефектной поверхностью облучённых МУНТ и осаждаемым оксидом олова. В пользу формирования Sn-O-C связей также говорит тот факт, что на фоне увеличения количества окисленного углерода в составе C-O связей, наблюдается

отрицательный сдвиг положения максимума C1s на значение 284,9 эВ, относительно XPS спектра, измеренного для облученных МУНТ (285,2 эВ, см. Рисунок 3.30(в)). Такой сдвиг может быть результатом перераспределения зарядов при формировании межфазных химических связей (C-O-Sn) в силу более низкого значения электроотрицательности олова (1,96) по сравнению с углеродом (2,55).

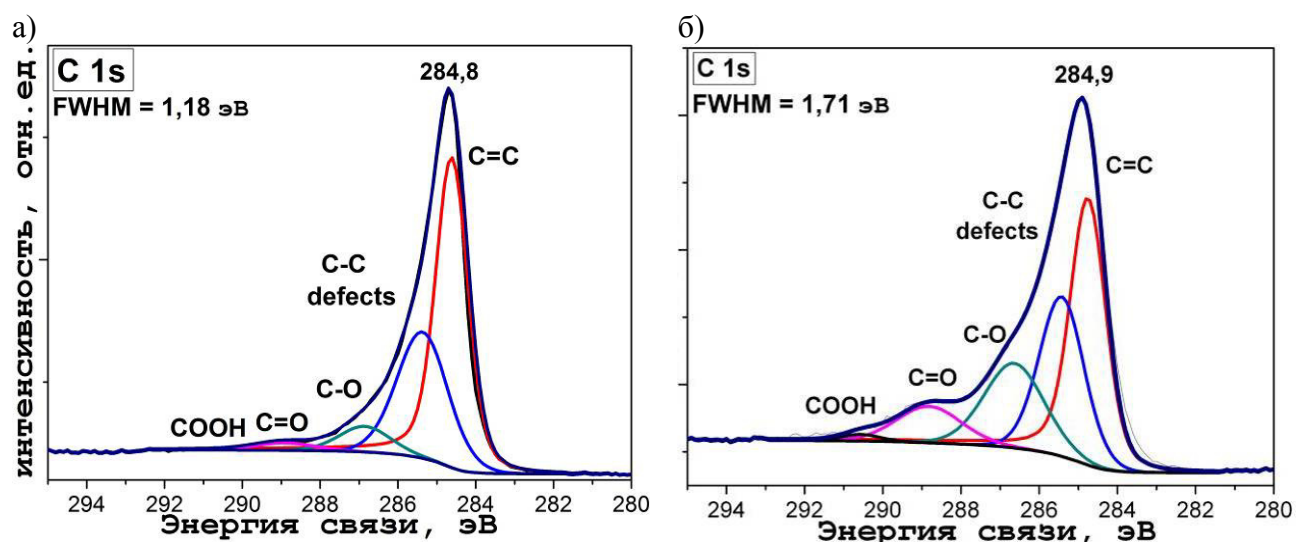


Рисунок 3.33 – XPS C 1s спектры с разложением на компоненты композитов SnO_x/МУНТ, сформированных: (а) – на исходном массиве МУНТ (б) – на облученном массиве МУНТ.

Сравнительный анализ XPS спектров кислорода (O 1s) также свидетельствует в пользу химического взаимодействия оксида олова с поверхностью предварительно облученных МУНТ (Рисунок 3.34). Видно, что в спектре композита SnO_x/МУНТ, сформированного на исходном массиве МУНТ (Рисунок 3.34(а)) наблюдаются 3 компонента на энергиях связи 530,9 эВ, 532,9 эВ и 534,1 эВ, отвечающих кислороду в составе O-Sn, O=C, и O-C связей, соответственно [171].

Спектр O 1s композита SnO_x/МУНТ, сформированного на облученном массиве МУНТ (Рисунок 3.34(б)) обладает более высоким значением полуширины линии, что даёт возможность говорить о наличии дополнительного компонента в спектре. Результаты разложения данной линии показывают, что

помимо компонентов, отвечающих кислороду в составе O-Sn, O=C, и O-C связей наблюдается также дополнительный компонент, с максимумом на энергии связи ~ 532,0 эВ, соответствующей кислороду в составе Sn-O-C химических связей [158]. Численные значения результатов разложения XPS O 1s спектров композитов приведены в Таблице 3.16

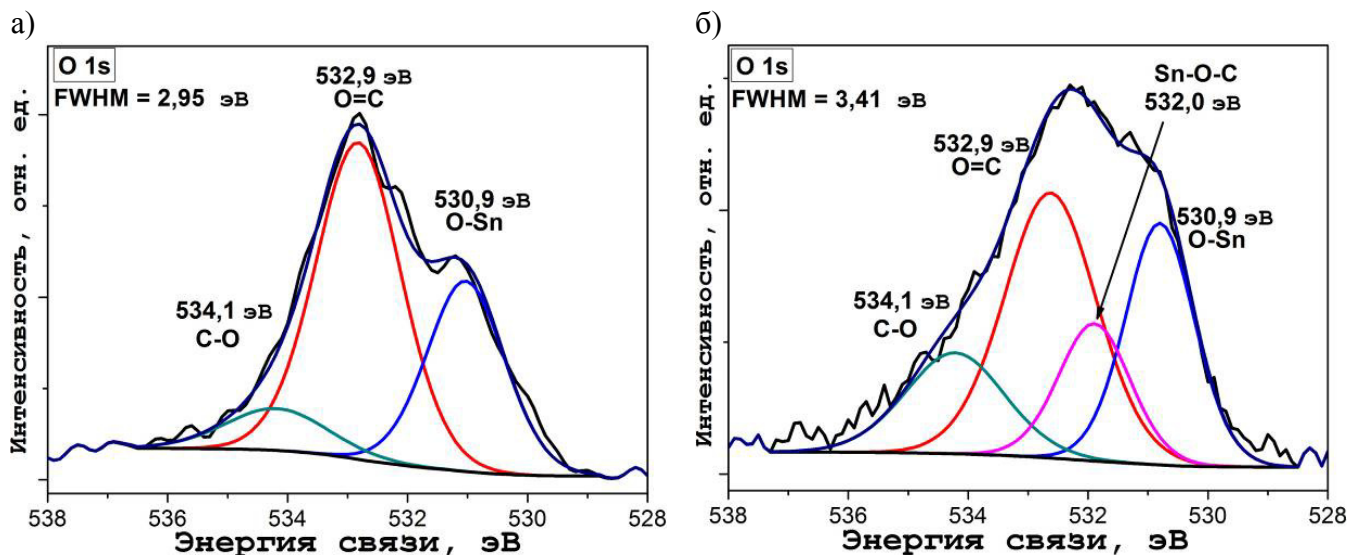


Рисунок 3.34 – XPS спектры кислорода с разложением на компоненты O 1s композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных: (а) – на исходном массиве МУНТ, (б) – на облученном ионами массиве МУНТ.

Таблица 3.16 – Результаты разложения XPS спектров кислорода (O 1s) и углерода (C 1s) композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ синтезированных методом CVD на исходном и облученном массивах МУНТ

Композит $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$	Относительная площадь компонентов линии O 1s, %				Относительная площадь компонентов линии C 1s, %			
	[O-Sn]	[O=C]	[O-C]	[Sn-O-C]	[C=C]	[C-C] (defect)	[C-O]	[C=O+ COOH]
На исходных МУНТ	32,1	58,6	9,3	-	66,3	21,8	6,2	5,7
На облученных МУНТ	26,4	40,1	17,4	14,1	40,5	28,6	20,8	10,1

На Рисунке 3.35(а,б) представлены XPS спектры олова $\text{Sn } 3d_{5/2}$ исследуемых композитов. Видно, что спектр композита, сформированного на исходном массиве МУНТ (Рисунок 3.35(а)) хорошо аппроксимируется одним достаточно узким ($\text{FWHM} = 1,39 \text{ эВ}$) и симметричным компонентом с максимумом на энергии связи $\sim 487,2 \text{ эВ}$, что соответствует значению, характерному для SnO_2 [100, 111–113].

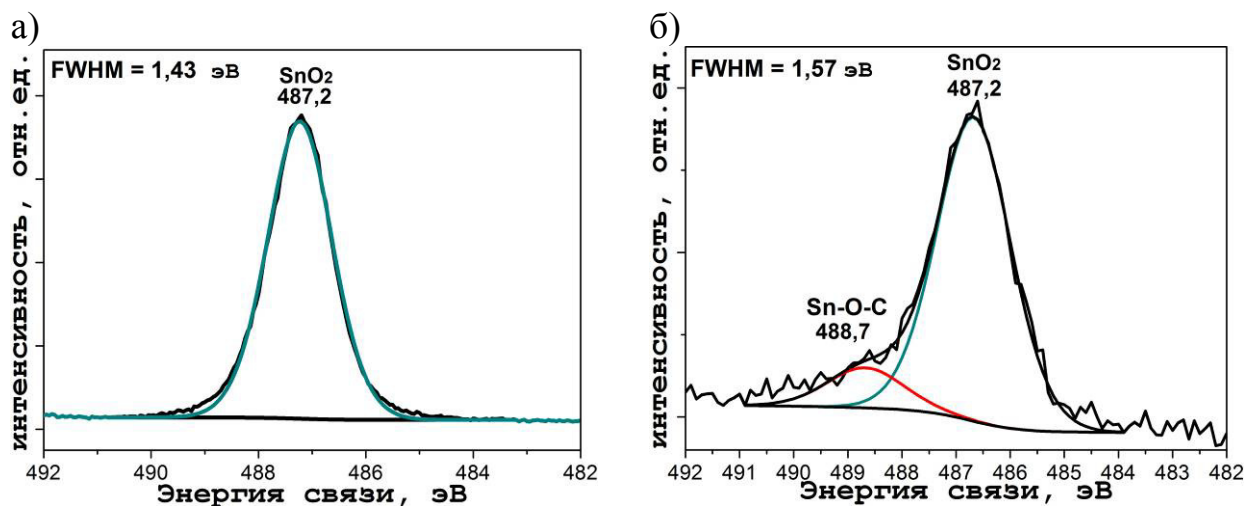


Рисунок 3.35 – XPS спектры олова $\text{Sn } 3d_{5/2}$ с разложением на компоненты композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных: (а) – на исходном массиве МУНТ (б) – на облученном массиве МУНТ.

XPS спектр $\text{Sn } 3d_{5/2}$ композита, сформированного на облученном массиве МУНТ, обладает значением полуширины ($\text{FWHM} = \sim 1,57 \text{ эВ}$), а его форма может говорить о присутствии состояний в высокоэнергетической области спектра (Рисунок 3.35(б)). Результаты разложения показывают, что положение максимума основного компонента спектра ($487,2 \text{ эВ}$), отвечает диоксиду олова [100, 111, 171]. При этом наличие состояний в высокоэнергетической области спектра позволяет выделить компонент с максимумом на энергии связи $488,7 \text{ эВ}$, присутствие которого указывает на формирование Sn-O-C химических связей при осаждении оксида олова на поверхность облученных МУНТ [190, 191].

Таким образом, обобщение результатов XANES и XPS анализа показывает, что проведение предварительного облучения приводит к химическому взаимодействию оксида олова с углеродом на межфазных границах композита с

образованием Sn-O-C связей, что приводит к увеличению межфазной адгезии в композите. Формирование таких связей возможно при взаимодействии дефектного оксида олова с кислородными группами, содержащими одинарные углерод-кислородные связи, такими как: гидроксильные, эпоксидные, эфирные и карбонатные группы в процессе синтеза композита SnO_x/МУНТ методом CVD. Показано, что химическое взаимодействие на межфазных границах приводит к искажению кристаллической структуры оксида олова в кластерах, формируемых на поверхности облученных МУНТ.

3.4.3. Численное моделирование взаимодействия дефектной поверхности МУНТ с оксидом олова

Совокупность экспериментальных данных XPS и XANES, представленных в работе показывает, что формирование гетерофазных химических связей на межфазных границах композитов SnO_x/МУНТ реализуется только при наличии структурных дефектов и ненасыщенных углерод-кислородных химических связей в структуре внешних стенок МУНТ. Полученные данные позволяют говорить, что наиболее вероятно, формирование Sn-O-C связей происходит при взаимодействии нестехиометрических оксидов олова с кислородсодержащими функциональными группами, содержащими одинарные σ(C-O) связи. Очевидно, что формирование таких связей в стенках МУНТ реализуется через окисление 2-координированных атомов углерода в составе вакансионных кластеров, формируемых в процессе ионного облучения, либо в процессе формирования композита методом магнетронного распыления. Кроме того, экспериментальные результаты показывают, что химическое взаимодействие на межфазных границах композитов SnO_x/МУНТ обусловлено определенным дефицитом кислорода в составе оксида олова. Численное моделирование оптимальной структуры и энергии формирования гетерофазных химических цепочек (Sn-O-C) на интерфейсах композитов проводилось с учетом вышеизложенных результатов, полученных экспериментальным путём. Для численного моделирования был использован программный пакет Material Studio 8.0. с применением модели DFT (Density Functional Theory) в приближении GGA PBE [201].

В качестве реакционного центра на поверхности МУНТ был выбран атом кислорода, химически связанный с 2-координированным атомом углерода, который в свою очередь находится в составе вакансионного кластера (Рисунок 3.36(a)). Использованный в данной модели вакансионный кластер в литературе иногда обозначается как дефект «5-8-5», энергия формирования которого близка к энергии формирования одиночной вакансии и составляет $\sim 7,8$ эВ [139].

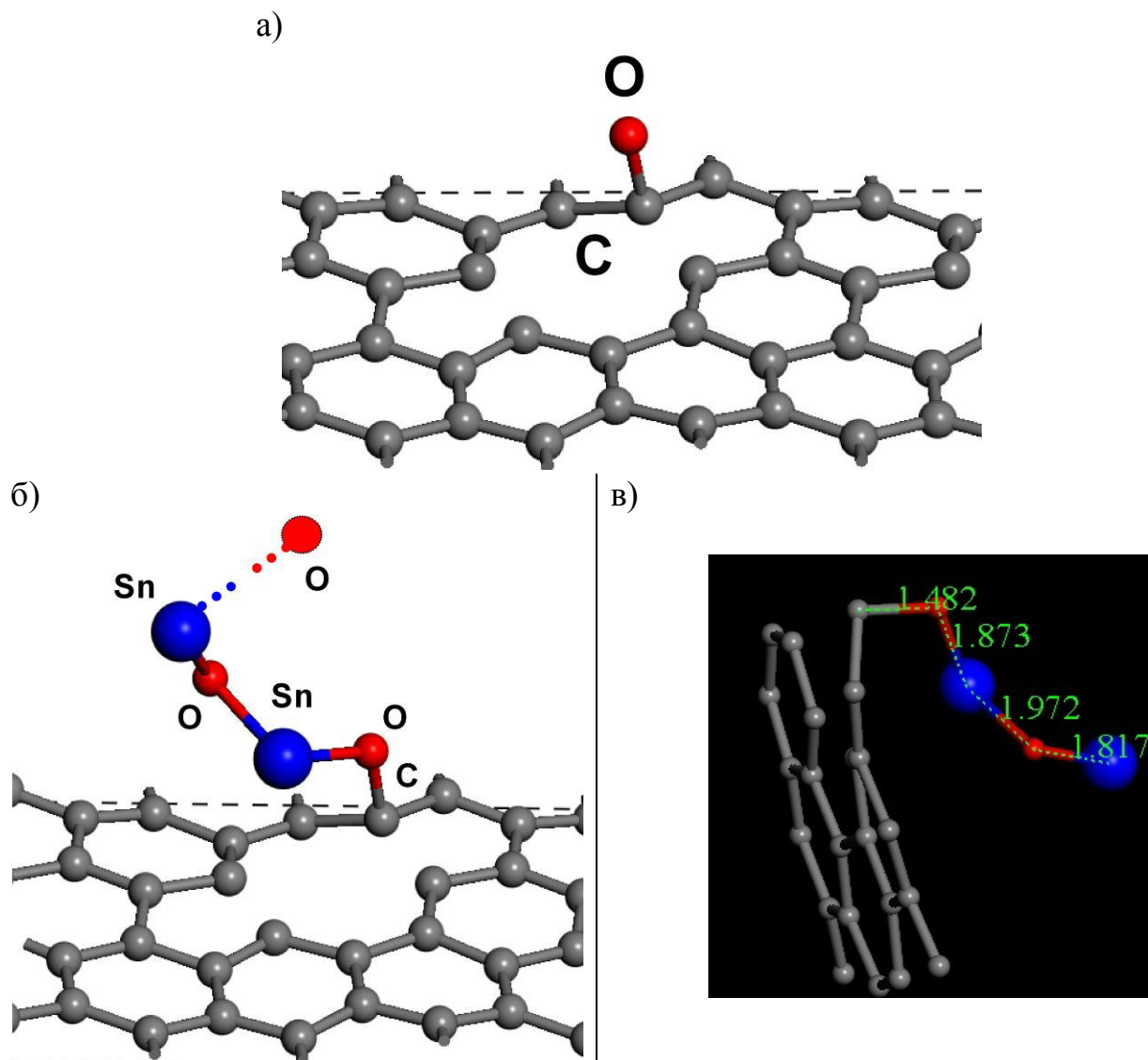


Рисунок 3.36 – (а) – Модель оптимизированного дефекта в структуре sp^2 -гибридизированного углерода; (б) и (в) – оптимизированная модель структуры после формирования Sn-O-C связи.

Формирование подобного дефекта возможно, например, при удалении атома водорода из гидроксильной группы, либо при разрыве одной углерод-кислородной связи в эпоксидной цепочке (C-O-C). В экспериментальных условиях, при синтезе композитов, формирование таких ненасыщенных кислородных связей может быть обусловлено воздействием осаждаемых частиц и атомов и ионов рабочего газа в процессе магнетронного распыления, либо повышением температуры, в случае формирования композита методом CVD на массиве облученных МУНТ ($\sim 330^\circ\text{C}$). В качестве модели дефектного оксида олова был выбран кластер, в котором соотношение атомов олова и кислорода соответствует оксиду Sn(II). Значения длины химических связей C-O и Sn-O полученных по результатам моделирования достаточно хорошо согласуются с литературными данными (Таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Результаты моделирования и литературные данные

Длина химической связи, Å (по результатам моделирования)				Длина химической связи, Å (литературные данные) [202,203]	
C-O (исходный дефект)	Sn-O (Sn-O-Sn)	C-O в составе Sn-O-C	Sn-O в составе Sn-O-C	C-O	Sn-O
1,421	1,901	1,482	1, 873	1,432	1,908

Результаты численного моделирования показывают, что полная энергия системы при формировании химической связи между кластером оксида олова (реакционный центр Sn) и атомом кислорода, химически связанного с 2-координированным атомом углерода понижается. Полученное значение энергии формирования химической Sn-O-C связи составляет $\sim 439 \text{ кДж/моль}$, что является характерным значением для большинства одинарных термодинамически устойчивых химических связей. Как показывает результат оптимизации структуры (Рисунок 3.36(в) и Таблица 3.17) длина формируемой химической связи Sn-O в составе Sn-O-C цепочки оказывается несколько ниже, чем длина данной связи в составе исходного кластера оксида олова. Данный эффект может

быть обусловлен различием значений электроотрицательности для олова (1,96) и углерода (2,55), которое может приводить к увеличению электронной плотности, локализованной между атомами олова и кислорода в составе Sn-O-C цепочки. При этом как видно из Рисунка 3.36(в) формирование химической цепочки приводит также к некоторому изменению длины соседних химических связей.

Таким образом, проведенное численное моделирование показало, что формирование Sn-O-C химических связей на межфазных границах композитов является термодинамически выгодным при определенных условиях. Результаты моделирования подтверждают данные XPS и XANES, которые показали формирование ковалентных связей при взаимодействии нестехиометрического оксида олова с кислородсодержащими группами, закрепленными на поверхности МУНТ.

Заключение

1. Установлено, что при формировании композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD на поверхности МУНТ наблюдается кластерный рост поликристаллического диоксида олова. Закрепление оксида олова реализуется с участием существующих структурных дефектов кристаллического строения стенок МУНТ, а также карбоксильных и карбонильных ($\text{C}=\text{O}$, COOH) функциональных групп, формирующихся на поверхности МУНТ в процессе синтеза композита.
2. Показано, что при формировании композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления осаждение сплошного слоя металлооксидного компонента на протяженных участках углеродных трубок достигается за счёт увеличения степени дефектности кристаллической структуры и окисления углерода в стенках МУНТ. Методами XPS и XANES установлено, что на межфазных границах композита аморфный нестехиометрический оксид Sn(II) взаимодействует с кислородом функциональных групп, формируемых в стенках МУНТ в процессе магнетронного распыления, с образованием Sn-O-C связи.
3. Последовательный вакуумный отжиг (300°C , 500°C , 800°C) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD, приводит к формированию в металлоксидных кластерах композита низкодефектного нанокристаллического

SnO_2 с тетрагональной решеткой. При этом термическая обработка приводит к увеличению локальных искажений структуры МУНТ вблизи межфазных границ и снижения дефектности структуры МУНТ на участках, не содержащих кластеров оксида олова.

4. В композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом магнетронного распыления, в условиях вакуумного отжига при температурах 300°C и 500°C протекают реакции диспропорционирования нестехиометрических оксидов олова Sn(II) , а также отжиг структурных дефектов и снижение количества кислорода в стенках МУНТ с сохранением определенного количества углерод-кислородных связей на межфазных интерфейсах.

5. Вакуумная термообработка композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом магнетронного распыления, при 800°C приводит к карботермическому восстановлению оксида олова с участием атомов МУНТ. В результате, на поверхности МУНТ формируются кластеры металлоксидного компонента. Методами XPS и ПЭМ показано, что внутренний объем кластеров представлен кристаллическим $\beta\text{-Sn}$, а внешняя оболочка кластеров представлена аморфными субоксидами олова SnO_x ($0 < x < 2$).

6. Показано, что облучение ионами аргона приводит к формированию структурных дефектов и окислению углерода в стенках МУНТ с образованием одинарных (C-OH , C-O-C , O-C-O) и двойных (C=O , COOH) углерод-кислородных химических связей.

7. Установлено, что осаждение оксида олова методом CVD на массив МУНТ, предварительно облученный ионами Ar^+ , приводит к химическому взаимодействию на межфазных границах композита с формированием Sn-O-C связей. Центрами химического взаимодействия выступают одинарные углерод-кислородные цепочки в составе гидроксильных, эпоксидных и карбонатных групп.

8. Показано, что при формировании композитов методом CVD на массиве МУНТ, облученном ионами аргона, наблюдается искажение кристаллической

структуры и доокисление оксида олова в кластерах, формирующихся на поверхности облучённых МУНТ.

Дальнейшее развитие работ по теме диссертации связано с разработкой методов формирования и модифицирования новых композитных функциональных материалов на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов. Полученные в работе результаты могут быть использованы в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН при разработке методов получения и модифицирования композитных материалов для газовых сенсоров, а также электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. профессору В.В. Болотову, коллективу лаборатории RGBL (BESSY II) в лице её руководителя доктора Р. Овсянникова, а также сотрудников О. Ю. Вилкова и Д.А. Смирнова за помощь в проведении исследований методами XPS и XANES, сотрудникам ОНЦ СО РАН к.х.н. Ю.А. Стенькину, м.н.с. К.Е. Ивлеву, м.н.с. В. Е. Росликову за помощь в проведении синтеза массивов МУНТ и композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, с.н.с. В.А. Сачкову за помощь в проведении численного моделирования, сотрудникам ОмЦКП СО РАН М.В. Тренихину и В.А. Дроздову, а также ЦКП НГУ СО РАН А.Г. Черкову за помощь в проведении исследований методами ПЭМ и EDX. Кроме того, автор благодарит сотрудников ОНЦ СО РАН к.т.н. доцента С.Н. Поворознюка, а также м.н.с. П.М. Корусенко за помощь в проведении экспериментальных исследований, обсуждении полученных результатов и подготовки их к опубликованию.

Список использованных сокращений

МУНТ – многостенная(-ые) углеродная(-ые) нанотрубка(-и)

CVD – Chemical Vapor Deposition (газофазное осаждение)

МР – магнетронное распыление

СИ – синхротронное излучение

BESSY - Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

(берлинской электронный накопитель для синхротронного излучения)

XANES – X-Ray Absorbtion Near-Edge Structure (Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения)

XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

EDX – Energy-dispersive X-Ray spectroscopy (Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

FWHM - Full Width at Half Maximum (Полуширина на полувысоте)

КТЛР – коэффициент теплового линейного расширения

РВЭ – работа выхода электрона

DFT – Density Functional Theory (Теория функционала плотности)

GGA - Generalized Gradient Approximation

Список использованной литературы

1. Majumdar, S. Enhanced performance of CNT/SnO₂ thick film gas sensors towards hydrogen / S. Majumdar, P. Nag, P. Devi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 147, N. 1–2. – P. 79–85.
2. Hu, Q. Sensors for carbon monoxide based on Pd/SnO₂/CNT nanocomposites / Q. Hu, S. Liu, Y. Lian // *Phys. Status Solidi A*. – 2014. – V. 211, N. 12. – P. 2729–2734.
3. Liu, H. Solution-Processed Gas Sensors Employing SnO₂ Quantum Dot/MWCNT Nanocomposites / H. Liu, W. Zhang, H. Yu, L. Gao, Z. Song, S. Xu, M. Li, Y. Wang, H. Song, J. Tang // *Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8, N. 1. – P. 840–846.
4. Li, M. Fabrication and characterization of a low power consumption ethanol gas sensor based on a suspended micro-hotplate / M. Li, W. Yan, H. Zhu, Z. Guo, Z. Tang // *RSC Adv*. – 2015. – V. 5, – P. 51953–51960.
5. Marichy, C. Tin Dioxide–Carbon Heterostructures Applied to Gas Sensing: Structure-Dependent Properties and General Sensing Mechanism / C. Marichy, P. A. Russo, M. Latino, J. Tessonnier, M. Willinger, N. Donato, G. Neri, N. Pinn // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. V 117, – P. 19729–19739.
6. Alaf, M. Sn/SnO₂/Mwcnt composite anode and electrochemical impedance spectroscopy studies for Li-ion batteries / M. Alaf, U. Tocoglu, F. Kayis, H. Akbulut // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2016. – V. 24, N. 10. – P. 630–634.
7. Kose, H. Free-standing SnO₂/MWCNT nanocomposite anodes produced by different rate spin coatings for Li-ion batteries / H. Kose, A. Aydin, H. Akbulut // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, N. 36. – P. 21435–21446.
8. Cevher, O. Electrochemical Performance of SnO₂ and SnO₂/MWCNT/Graphene Composite Anodes for Li-Ion Batteries / O. Cevher, H. Akbulut // *Acta Phys. Polonica A*. – 2017. V. 131, – P. 204–206.
9. Alaf, M. Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO₂ double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries / M. Alaf, H. Akbulut // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 692–702.

10. Zhang, B. Ultrafine amorphous SnO_x embedded in carbon nanofiber/carbon nanotube composites for Li-ion and Na-ion batteries / B. Zhang, J. Huang, J.-K. Kim // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25. – P. 5222–5228.
11. Bulusheva, L.G. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries / L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, A.G. Kurennya, H. Zhang, X. Chen, H. Song // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 4013-4023.
12. Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Раков Э.Г // *Успехи химии*. – 2001. Т. 70, N 10. – С. 934-973.
13. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / Елецкий А. В. // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174, N. 11. – С. 1191-1231.
14. Раков, Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес» / Раков Э. Г. // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, N 6. – С. 538-566.
15. Сивков, В.Н. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок / В.Н. Сивков, А.М. Объедков, О.В. Петрова, С.В. Некипелов, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, С.А. Гусев // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, N. 1. – С. 185-191.
16. Hu, Y. Carbon Nanotubes and Carbon Nanotubes/Metal Oxide Heterostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Property. Chapter 1 in *Carbon Nanotubes - Growth and Applications* / Y. Hu, C. Guo; edited by M. Naraghi. – Croatia: InTech, 2011. – 616 p.
17. Rahmandoust, M. Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects / M. Rahmandoust, M. R. Ayatollahi M.– Switzerland : Springer International Publishing, 2016. – 220 p.
18. Acauan, L. Influence of Different Defects in Vertically Aligned Carbon Nanotubes on TiO_2 Nanoparticle Formation through Atomic Layer Deposition / L. Acauan, A. C. Dias, M. B. Pereira, F. Horowitz, C. P. Bergmann // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8, N. 25. – P. 16444–16450.
19. Hufner, S. Photoelectron Spectroscopy / S. Hufner. – 2nd edition. – Berlin :Springer Berlin Heidelberg, 1996. – 511 p.

20. Сих, М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии : пер. с англ. / М. П. Сих, Д. Бриггс; ред. Д. Бриггс, М. П. Сих . – М. : Мир, 1987. – 598 с.
21. Кузнецов, М.В. / Современные методы исследования поверхности твердых тел: Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия / М.В. Кузнецов. – Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 2010. – 43 с.
22. Tanuma, S. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths / S.Tanuma C.J.Powell, D.R.Penn // Surface and Interface Analysis. – 1991. – V. 17. – P. 911-926.
23. C. J. Powell and A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2, National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс] // URL: <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/srd/SRD71UsersGuideV1-2.pdf> (дата обращения 23.03.2017) .
24. Tanuma, S. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // Surf. Interface Anal. – 2011. – V 43. – P. 689–713.
25. Lau, C. H. The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes / C. H. Lau, R. Cervini, S. R Clarke., M. G. Markovic, J. G. Matisons, S. C. Hawkins, C. P. Huynh, G. P. Simon // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – V. 10. – P. 77–88.
26. Susi, T. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms / T. Susi, T. Pichler, P. Ayala // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 177–192.
27. Yang, J. Electron irradiation-induced change of structure and damage mechanisms in multi-walled carbon nanotubes / J. Yang, X. Li, C. Liu, G. Ma, F. Gao // Chinese Physics B. – 2015. – V. 24, N. 11. – P. 116103(9).
28. Mezzi, A. Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite / A. Mezzi, S. Kaciulis // Surf. Interface Anal. – 2010. – V. 42. – P. 1082–1084.
29. Chu, P. K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films / P. K. Chu, L. Li // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V. 96. – P. 253–277.

30. Shirley, D.A. Photoemission in Solids I / D.A. Shirley; edited by M. Cardona, L. Ley. – Berlin: Springer, 1978. – 236 p.
31. Chua, C. K. Renewal of sp^2 bonds in graphene oxides via dehydrobromination / C. K. Chua, M. Pumera // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 23227–23231
32. Zhao, X. Deposition of plasma conjugated polynitrile thin films and their optical properties / X. Zhao, M. Wang, J. Xiao // European Polymer Journal. – 2006. – V. 42, – N. 9. – P 2161–2167.
33. Jin, M. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature / M. Jin, H. Jeong, T. Kim, K. P. So, Y. Cui, W. J. Yu, E. J. Ra, Y. H. Lee // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – P. 275402(7).
34. Butenko, Y. Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds / Y.V. Butenko, S. Krishnamurthy, A.K. Chakraborty, V. L. Kuznetsov, V. R. Dhanak, M. R. C. Hunt, L. Šille // Phys. Rev B. – 2005. – V. 71. – P. 075420(10).
35. Morant, C. Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy / C. Morant, R. Torres, I. Jimenez, J. M. Sanz, and E. Elizalde // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2008. – V.8. – P. 1–6.
36. Okpalugo, T.I.T. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs / T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. M. Laughlin, N.M.D. Brown // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 153–161.
37. Brzhezinskaya, M. Electronic Structure of Fluorinated Carbon Nanotubes. Chapter 4 in Carbon Nanotubes / M. Brzhezinskaya, A. Vinogradov; edited by J. M. Marulanda. – Croatia :InTech, 2010. – 766 p.
38. Schiessling, J. Synchrotron radiation study of the electronic structure of multiwalled carbon nanotubes / J. Schiessling, L. Kjeldgaard, F. Rohmund, L. K. L. Falk, E. E. B. Campbell, J. Nordgren, P. A. Bruhwiler // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15 – P. 6563–6579
39. Бржезинская, М.М. Особенности электронного строения фторированных многостенных углеродных нанотрубок в приповерхностной области / М.М.

- Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, R. Puttner, A.C. Виноградов, W. Gudat // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, – N. 9. – С. 1846-1856.
40. Yun, S. An XPS Study of Oxyfluorinated Multiwalled Carbon Nano Tubes / S. Yun, J. Kim, M. Jung, Y. C. Nho, P. H. Kang, Y. Lee // *Carbon Letters*. – 2007. – V. 8, – N. 4. – P. 292-298.
41. Pirlot, C. Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Polyacrylonitrile Composites / C. Pirlot, I. Willems, A. Fonseca, J.B. Nagy, J. Delhalle // *Advanced engineering materials*. – 2002. – V. 4, – N.3. – P. 183(11).
42. Datsyuk, V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis // *Carbon*. – 2008. – V. 46, – N 6. – P. 833–840.
43. Moraitis, G. Electrochemical oxidation of multi-wall carbon nanotubes / G. Moraitis, Z. Špitalský, F. Ravani, A. Siokou, C. Galiotis // *Carbon*. – 2011. – V. 49, – N. 8, – P. 2702–2708.
44. H. Fang, C. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H. Cheng / Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 5744-5750.
45. Fedoseeva, Y.V. A comparative study of argon ion irradiated pristine and fluorinated single-wall carbon nanotubes / Y. V. Fedoseeva, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, D. V. Vyalikh, A. Fonseca // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – P. 224706(6).
46. Хабашеску, В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных / В.Н. Хабашеску // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, N. 8. – С. 739-760.
47. Wepasnick, K. A. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments / K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, D. H. Fairbrother // *Carbon*. – 2011. – V. 49, – N. 1. – P. 24–36.

48. Bittencourt, C. Atomic Oxygen Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes / C. Bittencourt, C. Navio, A. Nicolay, B. Ruelle, T. Godfroid, R. Snyders, J.-F. Colomer, M. J. Lagos, X. Ke, G. Van Tendeloo, I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 20412–20418.
49. Hsueh, Y. Deposition of platinum on oxygen plasma treated carbon nanotubes by atomic layer deposition / Y. Hsueh, C. Wang, C. Liu, C. Kei, T. Perng // *Nanotechnology*. – 2012. – V. 23. – P. 405603(6).
50. Chiang, Y. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ oxidation / Y. Chiang, W. Lin, Y. Chang // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, – N. 6. – P. 2401–2410.
51. Maldonado, S. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping / S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1429–1437.
52. Chusuei, C. C. Characterizing Functionalized Carbon Nanotubes for Improved Fabrication in Aqueous Solution Environments. Chapter 4 in *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* / C. C. Chusuei, M. Wayu; edited by J. M. Marulanda. – Croatia : InTech, 2011. – 680 p.
53. Rosario-Castro, B. I. Combined electron microscopy and spectroscopy characterization of as-received, acid purified, and oxidized HiPCO single-wall carbon nanotubes / B. I. Rosario-Castro, E. J. Contésa, M. Lebrón-Colón, M. A. Meadorc, G. Sánchez-Pomalesa, C. R. Cabrera // *Materials Characterization*. – 2009. – V. 60. – P. 1442 – 1453.
54. Morant, C. Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy / C. Morant, R. Torres, I. Jimenez, J. M. Sanz, E. Elizalde // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – V. 9. – P. 3633–3638.
55. Barinov, A. Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations / A. Barinov, O. B. Malcioglu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, – N. 21. – P. 9009-9013.

56. Chen, J.G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds / J.G. Chen // *Surface Science Reports*. – 1997. – V. 30, – N. 1. – P. 1- 152.
57. Stöhr, J. NEXAFS Spectroscopy / J. Stöhr; edited by K.V. Lotsch. – Berlin : Springer, 1992. – 407 p.
58. Зыкин, М.А. EXAFS- и XANES-спектроскопия / М.А.Зыкин, Я.В. Зубавичус. – Москва: МГУ, 2011.– 51 с.
59. Зубавичус, Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словоохотов // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, – В. 5. С. 429 – 463.
60. Isomura, N. Surface EXAFS via differential electron yield / N. Isomura, T. Murai, T. Nomoto, Y. Kimoto // *J. Synchrotron Rad.* – 2017. – V. 24. – P. 1 – 4.
61. Isomura, N. Depth-selective X-ray absorption spectroscopy by detection of energy-loss Auger electrons / N. Isomura, N. Soejima, S. Iwasaki, T. Nomoto, T. Murai, Y. Kimoto // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 355. – P. 268 – 271.
62. Бржезинская, М.М. Сравнительное рентгеноабсорбционное исследование фторированных одностенных углеродных нанотрубок / М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, И.И. Кулакова // *Физика твердого тела*. – 2010, – Т. 52, В. 4. С. 819 – 825.
63. Imamura, M. XANES study on the electronic states of carbon nanotube and related materials / M. Imamura, H. Shimada, H. Matsubayashi, M. Yumura, K. Uchida, S. Oshima, Y. Kuriki, Y. Yoshimura, T. Sato, A. Nishijima // *Physica B*. – 1995. – V. 208. – P. 541- 542.
64. Coffman, F. L. Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp²/sp³ bonded materials / F. L. Coffman, R. Cao, P. A. Pianetta, S. Kapoor and M. Kelly L. J. Terminello // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69, – N. 4. – P. 568 – 570.
65. Fedoseeva, Y. V. Field emission luminescence of nanodiamonds deposited on the aligned carbon nanotube array / Y. V. Fedoseeva, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub,

- M. A. Kanygin, D. V. Gorodetskiy, I. P. Asanov, D. V. Vyalikh, A. P. Puzyr, V. S. Bondar // Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 9379(7)
66. Li, Z. Spectroscopic characteristics of differently produced single-walled carbon nanotubes / Li Z., Zheng L., Yan W., Pan Z., Wei S // Chem. Eur. J. of Chem. Phys. – 2009. – V. 10, – N. 13. – P. 2296 – 2304.
67. Bittencourt, C. X-ray absorption spectroscopy by full-field X-ray microscopy of a thin graphite flake: Imaging and electronic structure via the carbon K-edge / C. Bittencourt, A. P. Hitchcock, X. Ke, G. Van Tendeloo, C. P. Ewels, P. Guttman // Beilstein J. Nanotechnol. – 2012. – N 3. – P. 345 – 350.
68. Najafi, E. Polarization Dependence of the C 1s X-ray Absorption Spectra of Individual Multi-Walled Carbon Nanotubes / E. Najafi, D. H. Cruz, M. Obst, A. P. Hitchcock, B. Douhard, J. J. Pireaux, A. Felten // small. – 2008. – V. 4, – N. 12. – P. 2279 – 2285.
69. Mane, J. M. Alignment of Vertically Grown Carbon Nanostructures Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / J. M. Mane, F. Le Normand, R. E. Medjo, C. S. Cojocar, O. Ersen, A. Senger, C. Laffon, B. T. Sendja, C. M. Biouele, G. H. Ben-Bolie, P. O. Ateba, P. Parent // Materials Sciences and Applications. – 2014. – V. 5. – P. 966 – 983.
70. Brzhezinskaya, M. M. Comparative X-ray absorption investigation of fluorinated single-walled carbon nanotubes / M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov, A. V. Krestinin, G. I. Zvereva, A. P. Kharitonov, I. I. Kulakova // Phys. Solid State. – 2010. – V. 52 – P. 876-883.
71. Бржезинская, М.М. Дефектные электронные состояния в углеродных нанотрубках и графите по данным NEXAFS-спектроскопии / М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, Е.А. Беленков, Л.М. Свирская // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, – В. 4. – С. 779-783.
72. Medjo, R. E. A study of carbon nanotube contamination by XANES spectroscopy / R. E. Medjo, B. T. Sendja, J. M. Mane and P. O. Ateba // Physica Scripta. – 2009. – V. 80. – P. 045601(6).

73. Medjo, R. E. Curvature, Hybridization and Contamination of Carbon Nanostructures Analysis Using Electron Microscopy and XANES Spectroscopy / R. E. Medjo, B.T. Sendja, J. M. Mane // Materials Sciences and Applications. – 2014. – V. 5. – P. 95 – 103.
74. Fedoseeva, Y.V. Effect of oxidation and heat treatment on the morphology and electronic structure of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles / Yu.V. Fedoseeva, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D.V. Vyalikh, Junping Huo, Huaihe Song, Jisheng Zhou, Xiaohong Chen // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 135. – P. 235 – 240.
75. Okotrub, A.V. NEXAFS detection of graphitic layers formed in the process of carbon nanotube arrays synthesis / A.V. Okotrub, M.A. Kanygin, A.G. Kurennya, A.G. Kudashov, L.G. Bulusheva, S.L. Molodtsov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2009. – V. 603 – P. 115–118.
76. Osswald, S. Control of sp^2/sp^3 Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air / S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 11635 – 11642.
77. Zhou, J. Electronic structure and luminescence center of blue luminescent carbon nanocrystals / J. Zhou, X. Zhou, R. Li, X. Sun, Z. Ding, J. Cutler, T. Sham // Chem. Phys. Let. – 2009. – V. 474. – P. 320–324.
78. Titantah, J. T. Density functional theory calculations of energy-loss carbon near-edge spectra of small diameter armchair and zigzag nanotubes: Core-hole, curvature, and momentum-transfer orientation effects / J. T. Titantah, K. Jorissen, and D. Lamoen // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 125406(11).
79. Larciprete, R. Structural reorganization of carbon nanoparticles into single-wall nanotubes / R. Larciprete, S. Lizzit, S. Botti, C. Cepek, and A. Goldoni // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, – P. 121402(4).
80. Kuznetsova, A. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies / A. Kuznetsova, I.

- Popova, J. T. Yates, Jr., M. J. Bronikowski, C. B. Huffman, J. Liu, R. E. Smalley, H. H. Hwu, and J. G. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 10699-10704
81. Abbas, M. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy studies on graphite and single-walled carbon nanotubes: Oxygen effect / M. Abbas, Z. Y. Wu, J. Zhong, and K. Ibrahim // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 051923(3)
82. Gandhiraman, R. P. X-ray Absorption Study of Graphene Oxide and Transition Metal Oxide Nanocomposites / R. P. Gandhiraman, D. Nordlund, C. Javier, J. E. Koehne, B. Chen, M. Meyyappan // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 18706 – 18712.
83. Dennis, R. V. Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Study of Nitrogen Incorporation in Chemically Reduced Graphene Oxide / R. V. Dennis, B. J. Schultz, C. Jaye, X. Wang, D. A. Fischer, A. N. Cartwright, Banerjee S // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2013. – V. 31, – N. 4. – P. 041204(9).
84. Ganguly, A. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies / A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, – P. 17009 – 17019.
85. Urquhart, S. G. Trends in the Carbonyl Core (C 1s, O1s) $\rightarrow \pi^*C=O$ Transition in the Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectra of Organic Molecules / S. G. Urquhart, H. Ade // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 8531–8538.
86. Ishii, I. The Oscillator Strengths for Cls and Ols Excitation of Some Saturated and Unsaturated Organic Acids, Alcohols, and Esters / I. Ishii, A. P. Hitchcock // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1988. – V. 46. – P. 55–64.
87. Solomon, D. Carbon K-Edge NEXAFS and FTIR-ATR Spectroscopic Investigation of Organic Carbon Speciation in Soils / D. Solomon, J. Lehmann, J. Kinyangi, B. Liang, T. Schafer // *Soil. Sci. Soc. Am. J.* – 2005. – V. 69. – P. 107–119.
88. Fedoseeva, Y.V. Insight into effect of water additive on carbon remaining in metal alloys after high-pressure high-temperature diamond synthesis / Y.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, E.A. Maksimovskiy, B.V. Senkovskiy, Y.M. Borzdov, Y.N. Palyanov // *Diamond & Related Materials.* – 2016. – V. 70. – P. 46–51.

89. Batzill, The surface and materials science of tin oxide / M. M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science*. – 2005. – V. 79 – P. 47–154.
90. Chen, P. Phase diagram of the layered oxide SnO: GW and electronphonon studies / P. Chen, H. Jeng // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 16359(8).
91. Zhang, H. Ultrathin SnO nanosheets as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries / H. Zhang, Q. He, F. Wei, Y. Tan, Y. Jiang, G. Zheng, G. Ding, Z. Jiao // *Materials Letters*. – 2014. – V. 120. – P. 200 – 203.
92. Zhou, W. Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: Insight into the interlayer Sn-Sn lone pair interactions / W. Zhou, N. Umezawa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 17816-17820.
93. Maki-Jaskari, M. A Possible structures of nonstoichiometric tin oxide: the composition Sn_2O_3 / M. A Maki-Jaskari, T. T. Rantala // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2004. – V. 12. – P. 33–41.
94. Wang, J. Mixed Valence Tin Oxides as Novel van der Waals Materials: Theoretical Predictions and Potential Applications / J. Wang, N. Umezawa, H. Hosono // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – V. 6. – P. 1501190(11).
95. Kwoka, M. XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO_2 thin films after oxidation / M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, J. Szuber // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 490. – P. 36 – 42.
96. Stefanov, P. Preparation and Characterization of SnO_2 Films for Sensing Applications / P. Stefanov, G. Atanasova, E. Manolov, Z. Raicheva, V. Lazarova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – V. 100. – P. 082046 (4).
97. Ni, Q. Characterization of the Mixed Oxide Layer Structure of the $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ Anode by Photoelectron Spectroscopy and Impedance Spectroscopy / Q. Ni, D. W. Kirk and S. J. Thorpe // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162, – N. 1. – P. 40 – 46.
98. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [Электронный ресурс] // URL: <http://srdata.nist.gov/xps/> (дата обращения 23.03.2017).
99. Common Data Processing System Version 12 [Электронный ресурс] // URL: <http://www.sasj.jp/COMPRO/> (дата обращения 23.03.2017).

100. Чувенкова, О. А., Исследования коммерческих образцов металлической оловянной фольги и оксидов SnO и SnO₂ методом фотоэлектронной спектроскопии в двух диапазонах энергий синхротронного излучения / О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, Ю. А. Юраков, Р. Овсянников, Y. Cui, J.-Y. Son, H. Oji, С. Ю. Турищев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, – N. 4. – С. 513 – 522.
101. Fondell, M. An HAXPES study of Sn, SnS, SnO and SnO₂ / M. Fondell, M. Gorgoi, M. Boman, A. Lindblad // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2014. – V. 195. – P. 195 – 199.
102. Akgul, A. Structural and electronic properties of SnO₂ / A. Akgul, C. Gumus, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y. Ufuktepe, Z. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 579. – P. 50–56.
103. Kwoka, M. Comparative photoemission study of the electronic properties of L-CVD SnO₂ thin films / M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, G. Czempik, S. Santucci, J. Szuber // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 7734–7738.
104. Ottaviano, L. Local surface morphology and chemistry of SnO₂ thin films deposited by rheotaxial growth and thermal oxidation method for gas sensor application L. Ottaviano, M. Kwoka, F. Bisti, P. Parisse, V. Grossi, S. Santucci, J. Szuber // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517, – N. 22. – P. 6161– 6169.
105. García-Tecedor, M. Growth and Characterization of Cr doped SnO₂ Microtubes with Resonant Cavity Modes / M. García-Tecedor, D. Maestre, A. Cremades J. Piqueras // J. Mater. Chem. C. – 2016. – N. 4. – P. 5709-5716.
106. Sinner-Hettenbach, M. High resolution photoemission study on SnO₂ gas sensors / M. Sinner-Hettenbach, N. Barsana, U. Weimar, T. Weiß, H. von Schenck, M. Gothelid, L. Giovanelli, G. L. Lay // Thin Solid Films. – 2001. – V. 391. – P. 192-197.
107. Wang, D. Atomic layer deposited coatings to significantly stabilize anodes for Li ion batteries: effects of coating thickness and the size of anode particles / D. Wang, J. Yang, J. Liu X. Li, R. Li, M. Cai, T. Sham, X. Sun // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 2306 – 2312.

108. Kucheyev, S. O. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures / S. O. Kucheyev, T. F. Baumann, P. A. Sterne, Y. M. Wang, T. van Buuren, A. V. Hamza, L. J. Terminello, and T. M. Willey // *Phys. Rev. B* 72. – 2005. – V. 4. – P. 035404(5).
109. Baumann, T.F. Facile Synthesis of a Crystalline, High Surface Area SnO₂ Aerogel / T.F. Baumann, S.O. Kucheyev, A.E. Gash, Jr. J. H. Satcher // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 1546 – 1548.
110. Sharma, A. X-ray absorption spectroscopy investigations on electronic structure and luminescence properties of Eu:SnO₂-SnO nanocomposites / A. Sharma, M. Varshney, H. J. Shin, K. H. Chae, S. O. Won // *Current Applied Physics*. – 2016. – V. 16. – P. 1342 – 1348.
111. Чувенкова. О.А. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO₂ методами XANES и XPS / О.А.Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, А.Е. Попов, Д.А. Коюда, Д.Н. Нестеров, Д.Е. Спирин, Р.Ю. Овсянников, С.Ю. Турищев // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, – N. 1. – С. 145 – 152.
112. Domashevskaya, E.P. Electronic structure of undoped and doped SnO_x nanolayers / E.P. Domashevskaya, O.A. Chuvenkova, S.V. Ryabtsev, Yu.A. Yurakov, V.M. Kashkarov, A.V. Shchukarev, S.Yu. Turishchev // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 537. – P. 137 – 144.
113. Manyakin, M.D. A novel approach to the electronic structure and surface composition investigations of tin-oxygen system materials by means of X-ray absorption spectroscopy combined with ab initio calculations / M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, S.Y. Turishchev // *Computational Materials Science*. – 2016. – V. 121. – P. 119 – 123.
114. Jaiswal, M. K. Studies of Dense Electronic Excitation Induced Modification in Crystalline Fe doped SnO₂ Thin Films / M. K. Jaiswal, R. Kumar, D. Kanjilal, C. L. Dong, C. L. Chen, K. Asokan and S. Ojha // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 332 – P. 726–735.

115. Gupta, V. Syntheses of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation. Chapter 17 in Carbon Nanotubes - From Research to Applications / V. Gupta, T. Saleh; edited by S. Bianco. – Croatia : InTech, 2011. – 358 p.
116. Mallakpour, S. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications / S. Mallakpour, E. Khadem // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 302. – P. 344–367.
117. Eder, D. Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids / D. Eder // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 1348–1385.
118. Axet, M.R. Review Coordination chemistry on carbon surfaces / M.R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouygou, P. Serp // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – V. 308, – N. 2. – P. 236–345.
119. Chu, H. Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and applications / H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – V. 254. – P. 1117–1134.
120. Tjong, S.C. Carbon Nanotube Reinforced Composites. Metal and ceramic / S.C. Tjong. – Weinheim : WILEY-VCH, 2009. – 227 p.
121. Li, Y. Growth of Ultrafine SnO₂ Nanoparticles within Multiwall Carbon Nanotube Networks: Non-Solution Synthesis and Excellent Electrochemical Properties as Anodes for Lithium Ion Batteries / Y. Li, X. Lu, H. Wang, C. Xie, G. Yang, C. Niu // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 178, – N. 1. – P. 778–785.
122. Kuang, Q. Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition / Q. Kuang, S. Li, Z. Xie, S. Lin, X. Zhang, S. Xie, R. Huang, L. Zheng // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 1166–1172.
123. Lascialfari, L. Carbon nanotubes/laser ablation gold nanoparticles composites / L. Lascialfari, P. Marsili, S. Caporali, M. Muniz-Miranda, G. Margheri, A. Serafini, A. Brandi, E. Giorgetti, S. Cicchi // Thin Solid Films. – 2014. – V. 569. – P. 93–99.
124. Tabet-Aoul, A. Pulsed Laser Synthesis of SnO₂-Pt Nano-Thin Films onto Carbon Nanotubes and their Electrocatalytic Activity Towards Ethanol Oxidation / A. Tabet-

- Aoul, F. Saidani, D. Rochefort, M. Mohamedi // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – V. 6 – P. 6385–6397.
125. Alexeeva, O.K. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis / O.K. Alexeeva, V.N. Fateev // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41, – N. 5. – P. 3373–3386.
126. Aravinda, L.S. Magnetron sputtered MoO₃/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical supercapacitor / *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2013. – V. 699. – P. 28–32.
127. Черняев, В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА / В.Н. Черняев. – Москва :Высшая школа, 1987. – 375.с.
128. Кузьмичёв, А.И. Магнетронные распылительные системы / А.И. Кузьмичёв. – Киев :Аверс, 2008. – 244.с.
129. Данилин, Д.С. Магнетронные распылительные системы / Д.С. Данилин, В.К. Сырчин. – Москва :Радио и связь, 1982. – 72.с.
130. Ding, M. Understanding Interfaces in Metal-Graphitic Hybrid Nanostructures / M. Ding, Y. Tang, A. Star // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 147 – 160.
131. Kwon, S. Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides / S. Kwon, T.G. Hyeon // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 1696–1709.
132. Gao, C. Facile and Large-Scale Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube/Silver Nanocrystal Nanohybrids / C. Gao, W. Li, Y. Z. Jin, H. Kong // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 2882–2890.
133. Fan, Y. Identifying and Counting Point Defects in Carbon Nanotubes / Y. Fan, B. R. Goldsmith, P. G. Collins // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 906–911.
134. Ellis, A. V. Hydrophobic Anchoring of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters to Carbon Nanotubes / K. Vijayamohanan, R. Goswami, N. Chakrapani, L. S. Ramanathan, P. M. Ajayan, G. Ramanath., *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – P. 279–282.
135. Ding, M. Welding of Gold Nanoparticles on Graphitic Templates for Chemical Sensing / M. Ding, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey, A. Star // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 3472–3479.

136. Li, H. Site-selective local fluorination of graphene induced by focused ion beam irradiation / H. Li, L. Daukiya, S. Haldar, A. Lindblad, B. Sanyal, O. Eriksson, D. Aube, S. Hajjar-Garreau, L. Simon K. Leifer // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 19719(7).
137. Haldar, S. Fe_n ($n = 1-6$) clusters chemisorbed on vacancy defects in graphene: Stability, spin-dipole moment, and magnetic anisotropy / S. Haldar, B. S. Pujari, S. Bhandary, F. Cossu, O. Eriksson, D. G. Kanhere, B. Sanyal // *Phys. Rev. B*. – 2014. – V. 89. – P. 205411(10).
138. Denis, P. A. A Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene / P. A. Denis, F. Iribarne // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117, – N. 37. – P. 19048–19055.
139. Yang, G. Energy and dose dependence of proton-irradiation damage in graphene / G. Yang, B. Kim, K. Kim, J. W. Han, J. Kim // *RSC Adv*. – 2015. – V. 5 – P. 31861–31865.
140. Dai, X.Q. First-principle study of magnetism induced by vacancies in graphene / X.Q. Dai, J.H. Zhao, M.H. Xie, Y.N. Tang, Y.H. Li, B. Zhao // *Eur. Phys. J. B*. – 2011. – V. 80. – P. 343–349.
141. Chua, C. K. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach / C. K. Chua, M. Pumera // *Chem. Commun*. – 2016. – V. 52. – P. 72 – 75
142. Zhang, Y. Effects of ion irradiation on carbon nanotubes: a review / Y. Zhang, L. Chen, Z. Xu, Y. Li, M. Shan, L. Liu, Q. Guo, G. Chen, Z. Wang, C. Wang // *Int. J. Materials and Product Technology*. – 2012. – V. 45, N. 1 – 4. – P. 1 – 30.
143. Krasheninnikov, A. V. Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes / A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirvio, E. Salonen, J. Keinonen // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 63. – P. 245405(6).
144. Moura, C. S. Agglomeration defects on irradiated carbon nanotubes / C. S. Moura, N. M. Balzaretti, L. Amaral, R. G. Lacerda, M. A. Pimenta // *AIP ADVANCES*. – 2012. – N. 2. – P. 012174(8).

145. Hoefler, M. A. Defect engineering of the electrochemical characteristics of carbon nanotube varieties / M. A. Hoefler, P. R. Bandaru // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. – 2010. – V. 108. – P. 034308(6).
146. Tomizawa, H. Fabrication and characterization of tunnel barriers in a multi-walled carbon nanotube formed by argon atom beam irradiation / H. Tomizawa, T. Yamaguchi, S. Akita, K. Ishibashi // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. – 2015. – V. 118. – P. 044306(5).
147. Sun, M. Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors / M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 245. – P. 436 – 444.
148. Rakov, E.G. Chemistry of carbon nanotubes. In: Nanotubes and nanofibers / E.G. Rakov; edited by Y. Gogotsi. – Boca Raton :Taylor& Francis, 2006. – 264 p.
149. Kharissova, O. V. Variations of interlayer spacing in carbon nanotubes / O. V. Kharissova, B. I. Kharisov // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 30807 – 30815.
150. Zhang, H. Local structure of titania decorated double-walled carbon nanotube characterized by scanning transmission X-ray microscopy / H. Zhang, J. Wang, X. Pan, Y. Hu, X. Bao // J Chem Phys. – 2012. – V. 136, – N. 17. – P. 174701(6).
151. Deng, D. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction / D. Deng, L. Yu, X. Chen, G. Wang, L. Jin, X. Pan, J. Deng, G. Sun, X. Bao // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – V. 52. – P. 371–375.
152. Meng, X. Nitrogen-doped carbon nanotubes coated by atomic layer deposited SnO₂ with controlled morphology and phase / X. Meng, Y. Zhong, Y. Sun, M. N. Banis, R. Li, X. Sun // Carbon. – 2011. – V. 49, – N. 4. – P. 1133–1144.
153. Zhou, J. Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries / J. Zhou, H. Song, L. Ma, X. Chen // RSC Advances. – 2011. – V. 1. – P. 782–791.
154. Zhang, X. «Butterfly Effect» in CuO/Graphene Composite Nanosheets: a Small Interfacial Adjustment Triggers Big Changes in Electronic Structure and Li-ion Storage Performance / X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu. V. Fedoseeva, A. V. Okotrub,

- L.G. Bulusheva // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6, – N. 19 – P. 17236–17244.
155. Ma, C. Carbon coated SnO₂ nanoparticles anchored on CNT as a superior anode material for lithium-ion batteries / C. Ma, W. Zhang, Y. He, Q. Gong, H. Che, Z. Ma // Nanoscale. – 2016. – V. 8, – N. 7. – P. 4121(6).
156. Hu, H. Design of SnO₂/C hybrid triple-layer nanospheres as Li-ion battery anodes with high stability and rate capability / H. Hu, H. Cheng, G. Li, J. Liu, Y. Yu // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3 – P. 2748–2755.
157. Zhou, G. Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage / G. Zhou, D. Wang, L. Yin, N. Li, F. Li, H. Cheng // ACS Nano. – 2012. – V. 6, – N. 4. – P. 3214–3223.
158. Tian, R. The effect of annealing on a 3D SnO₂/graphene foam as an advanced lithium-ion battery anode / R. Tian, Y. Zhang, Z. Chen, H. Duan, B. Xu, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – P. 19195(9).
159. Yan, X. Ultrafast lithium storage in TiO₂-bronze nanowires/N-doped graphene nanocomposites / X. Yan, Y. Li, M. Li, Y. Jin, F. Du, G. Chen Y. Wei // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 4180.
160. Zhou, J. Structural variation and water adsorption of a SnO₂ coated carbon nanotube: a nanoscale chemical imaging study / J. Zhou, J. Wang, H. Fang and T.-K. Sham // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 5944 – 5949.
161. Wang, D. Defect-Rich Crystalline SnO₂ Immobilized on Graphene Nanosheets with Enhanced Cycle Performance for Li Ion Batteries D. Wang, X. Li, J. Wang, J. Yang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham and X. Sun // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – P. 22149–22156.
162. Wang, D. Hierarchical nanostructured core-shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: spectroscopic view and their application in lithium ion batteries / D. Wang, X. Li, J. Yang, J. Wang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham and X. Sun // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 3535-3542.
163. Zhou, J. G. An X-ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube / 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. – 2009. – V. 113. – P. 6114–6117.

164. J. Zhou. Interaction between Pt nanoparticles and carbon nanotubes – An X-ray absorption near edge structures (XANES) study / J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Dinga, X. Sun, T.-K. Sham // Chemical Physics Letters. – 2007. – V. 437, – N. 4–6. – P. 229–232.

165. Dubin, S. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents / S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R. B. Kaner // ACS Nano. – 2010. – V. 4, – N. 7. – P. 3845–3852.

166. Zhan, D. Electronic Structure of Graphite Oxide and Thermally Reduced Graphite Oxide / D. Zhan, Z. Ni, W. Chen, L. Sun, Z. Luo, L. Lai, T. Yu, A. T. Wee, S. Z. Shen, Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 1362 – 1366.

167. Zhang, L. Electronic Structure Study of Ordering and Interfacial Interaction in Graphene/Cu Composites / L. Zhang, E. Pollak, W. Wang, P. Jiang, P. Glans, Y. Zhang, J. Cabana, R. Kostecki, C. Chang, M. Salmeron, J. Zhu, J. Guo // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 5316-5322.

168. Кудашов, А.Г. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке / А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, – N. 12. – С. 96–100.

169. P.M. Korusenko. Changes of the electronic structure of the atoms of nitrogen in nitrogendoped multiwalled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, I.P. Khailov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2015. – V. 358. – P. 131–135.

170. Болотов, В.В. Влияние импульсного ионного пучка на электронную структуру атомов азота в многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом / Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н., Стенькин Ю.А. // Омский научный вестник. – 2016. – Т. 148, – N.4. – С. 119–122.

171. Korusenko, P.M. Formation of tin-tin oxide core-shell nanoparticles in the composite SnO_{2-x} /nitrogen-doped carbon nanotubes by pulsed ion beam irradiation / P.M. Korusenko, S.N. Nesov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, A.I. Pushkarev, K.E. Ivlev, D.A. Smirnov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2017. – V. 394. – P. 37 – 43.
172. Несов, С.Н. Исследование фазового состава и электронной структуры композита SnO_x /МУНТ, сформированного методом магнетронного распыления / С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк // Всероссийская научная молодежная школа-конференция Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии, Сигма 2014: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Омск, 12-18 мая 2014 г. – Омск, 2014. – С.120.
173. Несов, С.Н. Модифицирование структуры и фазового состава композитов на основе массивов МУНТ и оксида олова с применением мощного ионного облучения / С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк. Всероссийская научная молодежная школа-конференция Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии, Сигма 2016: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Омск, 12-18 мая 2014 г. – Омск, 2016. – С.120
174. Wongsaprom, K. Synthesis and characterization of tin oxide (SnO_2) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route / K. Wongsaprom, R. Bornphotsawatkun, E. Swatsitang // Appl. Phys. A. – 2014. – V. 114. – P. 373–379.
175. Болотов, В.В. Механизмы формирования слоев нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и нестехеометрического оксида олова / 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 // Физика твёрдого тела. – 2012. – Т. 54, – В. 1. – С. 154 – 161.
176. Li, C. Carbon-Nanotube-Based Composites and Damage Sensing. Chapter 5 in Multifunctional Polymer Nanocomposites / C. Li, E. T. Thostenson; edited by J. Leng, A. K. Lau. – Boca Raton :CRC Press, 2011. – 437 p.

177. Cassell, A.M. Carbon Nanotube Based Interconnect Technology: Opportunities and Challenges. Chapter 2 in Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging / A. M. Cassell, J. Li; edited by E. Suhir, Y.C. Lee, C.P. Wong. – New York :Shpringer, 2007. – 1460 p.
178. Корусенко, П.М. Влияние импульсного ионного облучения на структуру и фазовый состав композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD / П.М. Корусенко, С.Н. Несов, В.В. Болотов // РНСИ-КС-2014: Сборник тезисов совещания и молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах. Санкт-Петербург, 27-31 октября 2014 г. – Гатчина, 2014. – С. 201
179. Несов, С.Н. Формирование нанокompозита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ со структурой металлоксидного компонента «ядро-оболочка» при использовании мощного импульсного пучка / С.Н. Несов, П.М. Корусенко // ICFM-2015: Сборник тезисов докладов школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». Бердск, 5-9 октября 2015 г. – Новосибирск, 2015. – С. 121
180. Болотов, В.В. РФЭС исследование фазового состава нанокompозита МУНТ/ SnO_x / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк // Труды XIII-ой Международной конференции «Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 19–26 сентября 2011 г. – Ульяновск, 2011. – С. 18-19.
181. Несов, С.Н. Межфазное взаимодействие в композите на основе многостенных углеродных нанотрубок и аморфного оксида олова / С.Н. Несов, В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк, О.Ю. Вилков // Физика твёрдого тела. – 2016. – Т. 58, – N.5. – С. 966 – 971
182. Болотов, В.В. XANES исследование электронной конфигурации и фазового состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ / В.В. Болотов, Е.В. Князев, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк // Труды XV Международной конференции «Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 4–7 сентября 2012г. – Ульяновск, 2012 – С. 244 – 245

183. Болотов, В. В. Формирование нанокompозита por-Si/SnO_x при воздействии мощных ионных пучков наносекундной длительности / В. В. Болотов, В. С. Ковивчак, А. А. Корепанов, Е. В. Князев, С. Н. Несов, В. Е. Росликов, Ю. А. Стенькин, П. М. Корусенко, Р. В. Шелягин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – N. 12. – С. 64 – 67.
184. Болотов, В. В. Исследование фазового состава в образцах нанокompозита por-Si/SnO_x , подверженных термическому окислению, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / В. В. Болотов, С. Н. Несов, П. М. Корусенко, С. Н. Поворознюк / Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2012. – N. 1. – С. 57 – 61.
185. Болотов, В.В. Трансформация электронной структуры нанокompозита $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$ в условиях высоковакуумного отжига / В.В. Болотов, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, – N. 9. – С. 1834 – 1838.
186. Несов, С.Н. XPS и XANES исследования электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ / С.Н. Несов, В.В. Болотов, П.М. Корусенко. // СИ-2014: Книга тезисов XX национальной конференции по использованию синхротронного излучения. Новосибирск, 7-10 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 41.
187. Болотов, В.В. 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. Шелягин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, – N. 6. – С. 1197 – 1201.
188. Болотов, В.В. Влияние импульсного ионного облучения на электронную структуру многостенных углеродных нанотрубок / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, – N. 4. – С. 802 – 805.
189. Несов, С.Н. Синхротронные исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом в слоях композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ / Несов С.Н., Болотов В.В, Корусенко П.М., Поворознюк С.Н. // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, РЭСХС-21: Сборник тезисов докладов XXI

всероссийской конференции. Новосибирск, 7-13 октября 2013 г. – Новосибирск, 2013. – С. 60.

190. Hu, H. Design of SnO_2/C hybrid triple-layer nanospheres as Li-ion battery anodes with high stability and rate capability / H. Hu, H. Cheng, G. Li, J. Liu, Y. Yu // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 2748–2755.

191. Xing, M. Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with TiO_2 Nanoparticles for Enhancing CO_2 Photoreduction / M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhang // SCIENTIFIC REPORTS. – 2014. – V. 4. – P. 6341(7)

192. Bulusheva, L. G. The Role of Defects in Carbon Nanotube Walls in Deposition of CdS Nanoparticles from a Chemical Bath / L. G. Bulusheva, Yu. V. Fedoseeva, A. G. Kurennya, D. V. Vyalikh, A.V. Okotrub // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, – N. 46. – P. 25898 – 25906.

193. Mukhamedshina D. M. Influence of Crystallization on the Properties of SnO_2 Thin Films. Chapter 9 in Advances in Crystallization Processes / D. M. Mukhamedshina, N. B. Beisenkhanov; edited by Y. Mastai. – Croatia: InTech, 2012. – 646 p.

194. Усачёв, Д.Ю. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота / Д.Ю. Усачёв, А.В. Фёдоров, О.Ю. Вилков, Б.В. Сеньковский, В.К. Адамчук, Б.В. Андрюшечкин, Д.В. Вялых // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, . – N. 6. – С. 1231–1237.

195. Ma, H. Synthesis of visible-light responsive $\text{Sn-SnO}_2/\text{C}$ photocatalyst by simple carbothermal reduction / H. Ma, K. Teng, Y. Fu, Y. Song, Y. Wang, X. Dong // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – P. 3067–3074.

196. Leveque, G. Thermodynamic and Kinetic Study of the Carbothermal Reduction of SnO_2 for Solar Thermochemical Fuel Generation / G. Leveque, S. Abanades // Energy Fuels. – 2014. – V. 28, – N. 2. – P. 1396–1405.

197. Lorenz, H. Preparation and structural characterization of SnO_2 and GeO_2 methanol steam reforming thin film model catalysts by (HR)TEM / H. Lorenz, Q. Zhao, S. Turner, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, B. Klötzer, C. Rameshana, S. Penner // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V. 122. – P. 623–629.

198. Davletkildeev, N.A. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy / Davletkildeev, N.A. / N.A. Davletkildeev, D.V. Stetsko, V.V. Bolotov, Y.A. Stenkin, P.M. Korusenko, S.N. Nesov // Materials Letters. – 2015. – V. 161. – P. 534 – 537.
199. Bolotov, V.V. An observation of radial breathing mode in the Raman spectra of CVD-grown multi-walled carbon nanotubes / V.V. Bolotov, V.E. Kan, E.V. Knyazev, P.M. Korusenko, S. N. Nesov, Y. A. Stenkin, V.A. Sachkov, I.V. Ponomareva // New Carbon Materials. – 2015. – V.30, – N.5. – P. 385–390.
200. Bolotov, V.V. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2014. – V. 337. – P. 1 – 6.
201. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, – N.18. – P. 3865–3868
202. Shetty, S. Structural, Electronic, and Bonding Properties of Zeolite Sn-Beta: A Periodic Density Functional Theory Study / S. Shetty, S. Pal, D. G. Kanhere, A. Goursoot // Chem. Eur. J. – 2006. – V.12, – P. 518 – 523
203. Harris, C. Bond Length – Bond Valence Relationships for Carbon – Carbon and Carbon – Oxygen Bonds / C. Harris, F.D. Hardcastle // Journal of the Arkansas Academy of Science. – 2015. – V. 69. – P 45 – 53.