

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 538.915:538.975

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ОЛОВА,
ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2021 г. С. Н. Несов^{1,2}, П. М. Корусенко^{2,*}, В. В. Болотов¹, К. Е. Ивлев¹,
С. Н. Поворознюк¹, Ю. А. Стенькин¹

¹Омский научный центр СО РАН, пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024 Россия

²Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: korusenko_petr@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 05.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Методами SEM, TEM, EDX и NEXAFS исследована структура, морфология и химическое состояние композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова (SnO_x /МУНТ), полученных с применением метода магнетронного распыления. Показано, что на поверхности МУНТ формируются пористые слои с дефектной структурой, содержащие оксиды Sn(II) и Sn(IV), а также металлическое олово, которые при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ преобразуются в кристаллический оксид Sn(IV) с тетрагональной решеткой. Изучены особенности окисления и кристаллизации компонентов композита в зависимости от режимов термической обработки. Показано, что варьирование режимов термической обработки позволяет формировать наноструктурированные материалы, значительно различающиеся по структуре, морфологии и составу. Предполагается, что особенности преобразования структуры композита в процессе термообработок определяются наличием контакта поверхности МУНТ с атмосферой.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, оксид олова, композиты, магнетронное распыление, окисление, кристаллизация, электронная микроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, синхротронное излучение

DOI: 10.31857/S0044185621040185

1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование композитов на основе массивов углеродных нанотрубок (УНТ) и оксидов различных металлов является одним из направлений получения новых материалов, обладающих высокой удельной площадью поверхности. В частности композиты на основе УНТ и оксида олова (SnO_2) перспективны при разработке чувствительных элементов газовых сенсоров [1, 2] и электродов химических источников тока [3, 4]. Надежное закрепление предварительно сформированных наночастиц металлов или оксидов металлов на УНТ (так называемые *ex-situ* методы формирования композитов) является достаточно сложной задачей, сопряженной с необходимостью функционализировать химически инертную поверхность последних [5]. Повышение свободной энергии поверхностных слоев углеродных нанотрубок достигается путем создания структурных дефектов и присоединения различных функцио-

нальных групп [5, 6]. Для этого УНТ обрабатывают в среде различных агрессивных реагентов [5, 6], а также подвергают ионно-плазменному воздействию [7].

Применение метода магнетронного распыления позволяет без использования предварительной функционализации формировать композиты MeO_x /УНТ, в которых слои оксида металла достаточно равномерно покрывают поверхность углеродных нанотрубок, повторяя геометрию поверхности массива [8]. Высокая адгезия слоев оксида металла к поверхности углеродных нанотрубок, в данном случае, обеспечивается за счет структурных дефектов, формирующихся под воздействием осаждаемых частиц, а также вследствие интенсивного воздействия атомов и ионов рабочего газа, упруго отраженных от распыляемой мишени. Энергия этих частиц лежит в диапазоне ~ 10 – 100 эВ, что превышает энергию формирования вакансии в графеновой плоскости [9, 10]. Однако, слои оксидов металлов, осаждаемых с

использованием метода магнетронного распыления зачастую сильно неоднородны по составу и структуре [11], что ограничивает практическое применение формируемых композитов. Наиболее часто для оптимизации структурно-химического состояния слоев или наночастиц оксидов металлов применяются термические обработки на воздухе и в атмосфере кислорода. Для композитов $\text{MeO}_x/\text{МУНТ}$ температура кристаллизации оксида металла может превышать температуру термической деструкции углеродных нанотрубок вследствие их окисления. При этом, наличие сплошного пористого слоя оксида металла на поверхности углеродных нанотрубок открывает возможность управления структурой и составом композита в широком диапазоне путем варьирования режимов термических обработок (температуры, скорости нагрева и т.д.).

В настоящей работе с применением метода спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS – Near Edge X-Ray Fine Structure), рентгеновского энерго-дисперсионного анализа (EDX – Energy-dispersive X-Ray spectroscopy), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy и TEM – Transmission Electron Microscopy) исследованы изменения морфологии и структуры композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова ($\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$), сформированных с применением метода магнетронного распыления, в условиях термообработок при различных температурных режимах. На основе полученных экспериментальных данных исследована кинетика термического окисления композитов. Показано, что варьирование режимов термической обработки позволяет формировать наноструктурированные материалы, принципиально различающиеся по структуре, морфологии и составу.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования композитов использовались массивы вертикально ориентированных МУНТ, синтезированных на подложках кремния с поверхностным оксидом, методом CVD (Chemical Vapor Deposition) при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена (100 : 1). Толщина слоев МУНТ, выращенных на подложке составляла $\sim 15 \pm 2$ мкм. Средний внешний диаметр МУНТ составлял $\sim 40\text{--}80$ нм. Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом магнетронного распыления проводилось путем распыления мишени металлического олова (чистотой 99.9%) в атмосфере аргона и остаточных газов при давлении 8×10^{-4} Торр. Значение тока разряда составляло 100 мА, при напряжении 500 В. При формировании композитов варьировалась продолжительность осаждения металлоксидного

компонента на поверхность МУНТ. Исследовались композиты, сформированные в течение 15 мин (режим 1) и 30 мин (режим 2) распыления мишени. При этом прочие условия процесса магнетронного распыления были одинаковы.

Термическая обработка сформированных композитов проводилась в трубчатой кварцевой печи при атмосферном давлении. Образцы нагревались от комнатной температуры до температур 300, 450, 550 и 700°C. Время отжига образцов после достижения температуры отжига составляло 30 мин. Скорость нагрева для всех температурных режимов составляла $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Термообработкам подвергались образцы композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированные при использовании режима 2.

Анализ структуры и морфологии полученных композитов методом SEM проводился с использованием электронного микроскопа JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск). Значение ускоряющего напряжения составляло 20 кэВ. Данный электронный микроскоп оснащен приставкой INCA-350 Oxford Instruments, позволяющей проводить элементный анализ образцов методом EDX. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял ~ 1.5 мкм, а глубина анализа более 10 мкм. Исследование структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом TEM проводилось с применением микроскопа JEOL JEM 2200 FS в центре коллективного пользования Новосибирского государственного университета (г. Новосибирск).

Изучение атомной и электронной структуры композитов методом спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS) было проведено с использованием оборудования экспериментальной станции RBL-PES на синхротронном накопительном кольце BESSY II в Берлинском Центре Материалов и Энергии им. Гельмгольца (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, г. Берлин, Германия). Спектры регистрировались в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов монохроматического возбуждающего излучения. Разрешение монохроматора составляло ~ 0.1 эВ. Регистрация тока утечки проводилась с применением пикоамперметра Keithley-617. Измерения проводились в атмосфере сверхвысокого вакуума $\sim 10^{-10}$ Торр. Размер пучка возбуждающего синхротронного излучения составлял $\sim 100 \times 100$ мкм². Глубина анализа данным методом составляет $\sim 10\text{--}20$ нм [12]. Измеренные спектры нормировались на ток утечки, измеренный на образце из чистого золота. Для спектров поглощения олова ($\text{Sn M}_{4,5}$ -край поглощения) дополнительно применялась процедура вычитания фона.

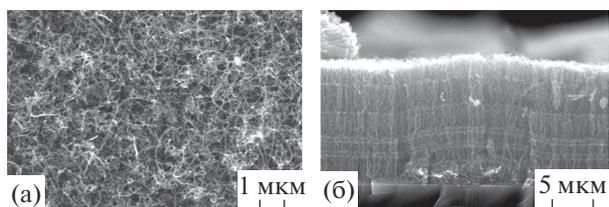


Рис. 1. SEM изображения исходного массива МУНТ: (а) вид сверху; (б) торцевой скол.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ структуры и химического состояния исходных композитов

На рис. 1 представлены SEM изображения исходных массивов МУНТ. Анализ данных изображений показал, что углеродные трубки в массивах ориентированы перпендикулярно подложке, однако в верхних слоях массива наблюдается значительное отклонение отдельных МУНТ от перпендикулярной ориентации. Внешний диаметр МУНТ лежит в диапазоне $\sim 40\text{--}80$ нм. SEM изображения торцевых сколов (рис. 1б) показали, что высота массивов составляет $\sim 10\text{--}12$ мкм на различных участках.

На рис. 2 представлены SEM изображения композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ сформированных при режимах 1 и 2. Видно, что оксид олова осаждается в поверхностном слое массива МУНТ, достаточно равномерно покрывая сплошным слоем поверхность отдельных углеродных нанотрубок и жгутов из них. Анализ SEM изображения торцевого скола композита (рис. 2в) показал, что осаждение оксида олова в виде сплошного слоя происходит преимущественно в поверхностном слое массива МУНТ толщиной не более $\sim 3\text{--}4$ мкм. Увеличение времени синтеза композита приводит к равномерному увеличению толщины металлоксидного слоя на поверхности углеродных нанотрубок без образования каких-либо конгломератов оксида олова в межтрубчатом пространстве массива МУНТ. Проведенная оценка показала, что толщина слоя оксида олова, покрывающего отдельные МУНТ в поверхностной области композитов, составляет не менее 10 нм для композита, сформированного при режиме 1, и не менее 20 нм для композита, сформированного при режиме 2. Наблюдаемая структура и морфология, а также динамика формирования композитов при увеличении времени магнетронного распыления свидетельствуют о достаточно высокой адгезии металлоксидного слоя к стенкам МУНТ. Известно, что графитоподобные материалы (графит, графен, УНТ), не имеющие структурных дефектов, обладают достаточно низкой смачиваемостью по отношению к металлам и оксидам металлов [5]. Следовательно, высокая адгезия оксида олова к

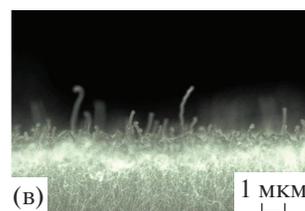
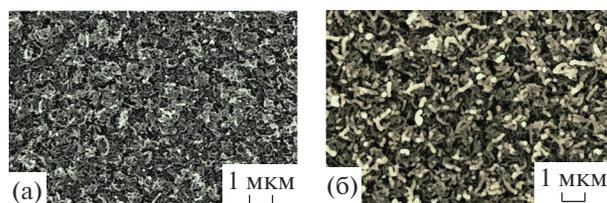


Рис. 2. SEM изображения (а) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 1), (б) композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 2), (в) SEM изображения торцевого скола композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 2).

стенкам МУНТ может быть обусловлена изменениями структурно-химического состояния их поверхности в процессе формирования композита.

Энергия атомов олова, осаждаемых методом магнетронного напыления, при достижении подложки может достигать ~ 30 эВ. Кроме того, в [9, 10] показано, что подложка в процессе ионного распыления подвергается значительному воздействию упруго отраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Энергия таких частиц составляет несколько десятков электрон-вольт (может достигать до ~ 100 эВ), а доля таких атомов и ионов может достигать $\sim 20\%$ от всех атомов рабочего газа, попадающих на мишень. Таким образом, поверхность МУНТ в процессе формирования композита подвергается энергетическому воздействию, способному приводить к образованию структурных дефектов вакансионного типа (энергия формирования вакансии в графеновой плоскости составляет $\sim 7.5\text{--}7.8$ эВ [13–15]), что, по-видимому, и обеспечивает равномерное распределение оксида олова по поверхности углеродных нанотрубок. В табл. 1 представлены результаты количественного элементного анализа композитов по данным EDX.

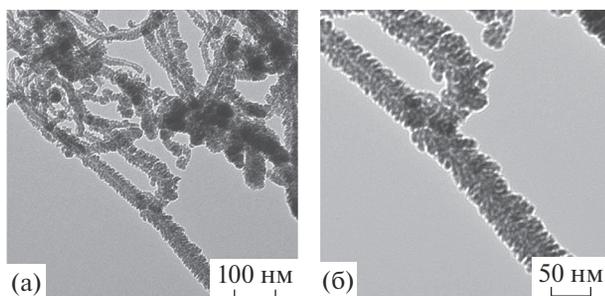
Значение атомарной концентрации олова в композитах составляет $\sim 0.3\text{--}0.6$ ат. %. (табл. 1), несмотря на наличие сплошных слоев оксида металла на поверхности МУНТ, наблюдаемое на SEM изображениях композитов (рис. 2). Этот результат обусловлен высокой глубиной зондирования метода EDX, которая значительно превышает толщину сформированных на массивах МУНТ композитных слоёв. Наличие кремния в результатах количественного анализа связано с сигналом от ростовых подложек. Наличие небольшого количества железа связано с присутствием в по-

Таблица 1. Элементный состав композитов SnO_x/МУНТ, сформированных при различных режимах, по данным EDX

Композит SnO _x /МУНТ (режим 1)					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	83.4	3.5	0.3	0.3	12.5
2	81.8	3.9	0.3	0.3	13.7
3	81.7	4.1	0.4	0.2	13.6
Среднее значение	82.30	3.83	0.33	0.27	13.27
Композит SnO _x /МУНТ (режим 2)					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	83.0	4.7	0.5	0.2	11.6
2	81.9	6.1	0.5	0.3	11.2
3	80.8	6.6	0.6	0.3	11.7
Среднее значение	81.90	5.80	0.53	0.27	11.50

лостях и на поверхности МУНТ частиц катализатора роста углеродных нанотрубок [16]. Достаточно высокое содержание кислорода в составе композитов указывает на окисленное состояние олова, а также возможное окисление поверхности МУНТ в процессе формирования композитов.

На рис. 3 представлено ТЕМ изображение композита SnO_x/МУНТ (режим 2). На изображении наблюдаются отдельные МУНТ, покрытые равномерным слоем оксида олова на достаточно протяженных участках. На увеличенном фрагменте изображения (рис. 3б) хорошо видно, что слой оксида обладает пористой структурой. Наблюдаемые протяженные поры распространяются от поверхности слоя оксида олова до поверхности углеродной нанотрубки. Таким образом, поверхность МУНТ даже на участках, покрытых “сплошным” слоем оксида в определенных точках имеет непосредственный контакт с внешней атмосферой.

**Рис. 3.** ТЕМ изображения композита SnO_x/МУНТ (режим 2).

3.2. Влияние термических обработок на структуру композитов

Для анализа изменения структуры и морфологии, а также исследования динамики окисления и кристаллизации оксида олова и МУНТ в процессе термообработок на воздухе композиты отжигались при температурах 300, 450 и 550 и 700°C в кварцевой трубчатой печи. Композиты нагревались от комнатной температуры до одной из указанных температур, после чего выдерживались в изотермическом режиме в течение 30 мин. Выбор температур отжига обусловлен пределом стабильности МУНТ на воздухе (~350–400°C) [17], а также температурами, характерными для начала процессов рекристаллизации в оксиде олова (450–550°C) [18]. После проведения термообработок композиты анализировались методами SEM, EDX и NEXAFS. Термообработке и дальнейшему анализу подвергались композиты SnO_x/МУНТ, сформированные в течение 30 мин (режим 2).

На рис. 4 представлены SEM изображения композитов SnO_x/МУНТ после проведения термообработок при температурах 450 и 550°C. Отметим, что структура и морфология композита после термообработки при 300°C практически не изменяется и, поэтому соответствующие изображения в работе мы не приводим. Как видно из рис. 4а после термообработки при 450°C в поверхностном слое композита сохраняется морфология и структура, характерная для исходного композита. Однако, SEM изображение торцевого скола свидетельствует, что в нижних слоях массива наблюдается сильное искривление отдельных МУНТ, а также заметное снижение высоты массива, что по-видимому, обусловлено окислением

Таблица 2. Элементный состав композитов SnO_x/МУНТ (режим 2) после термообработок при различных температурах по данным EDX

Композит SnO _x /МУНТ (режим 2), отжиг 450°C					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	66.4	6.9	0.4	0.2	26.1
2	65.7	8.4	0.4	0.2	25.3
3	66.5	6.9	0.3	0.2	26.1
Среднее значение	66.20	7.40	0.37	0.20	25.83
Композит SnO _x /МУНТ (режим 2), отжиг 550°C					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	0	68.2	29.6	0.7	1.5
2	0	67.2	30.4	0.8	1.6
3	0	66.8	31.1	0.7	1.4
Среднее значение	0	67.40	30.36	0.73	1.50

и частичной деструкцией МУНТ в процессе термообработки. Это хорошо согласуется с результатами количественного EDX анализа (табл. 2), которые свидетельствуют о снижении концентрации углерода и повышении концентрации кремния (сигнала от подложки) в композите после данного режима отжига.

Как видно из рис. 4в и рис. 4г морфология и структура композита после проведения отжига при температуре 550°C значительно изменяется. Поверхностный слой композита преобразуется в пористый слой, состоящий из глобул размерами ~100 нм, обладающих формой близкой к сферической. При этом SEM изображение торцевого скола свидетельствует, что высота композитного слоя значительно снижается после данного режима термообработки и составляет ~3–4 мкм (рис. 4д). Отметим, что толщина пористого слоя, состоящего из сферических глобул, практически совпадает с толщиной исходного композитного слоя, сформированного на поверхности массива МУНТ. Сформированный пористый слой обладает схожей глобулярной структурой, как в поверхностной области, так и вблизи кремниевой подложки (рис. 4е, 4ж). Представленные изображения свидетельствуют о полной деструкции МУНТ, покрытых слоями оксида в поверхностных слоях композита, а также деструкции МУНТ не покрытых оксидом олова, расположенных в нижележащих слоях массива. Полное отсутствие углерода в результатах количественного EDX анализа (табл. 2) подтверждает деструкцию углеродных нанотрубок при данном режиме термо-

обработки. Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют говорить, что наблюдаемые глобулы содержат преимущественно оксид олова с незначительными включениями железа либо его оксидов. Значительное снижение сигнала от подложки в результатах количественного EDX анализа для образца после термообработки при 550°C связано с увеличением плотности композитного слоя вследствие деструкции МУНТ.

Детальное исследование изменения атомной структуры и химического состояния углеродного и металлоксидного компонентов композитов в результате термообработок на воздухе было проведено с применением спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS).

На рис. 5 представлены NEXAFS спектры Sn M_{5,4}-края композита SnO_x/МУНТ после различных температурных режимов отжига, а также спектр порошка кристаллического тетрагонального SnO₂, который был использован в качестве эталона. Спектр NEXAFS Sn M-края исходного композита SnO_x/МУНТ (рис. 5, кривая 1) не обладает тонкой структурой, характерной для спектра кристаллического оксида олова (рис. 5, кривая 5). Основные края поглощения (край M₅ – в диапазоне энергий фотонов ~490–496 эВ и край M₄ – в диапазоне энергий фотонов ~497–503 эВ) представлены широкими слабоструктурированными полосами. Это указывает на значительные искажения кристаллической структуры оксида олова. Присутствие в спектре поглощения исходного композита высокоинтенсивного предкраевого максимума на энергиях фотонов ~487 эВ

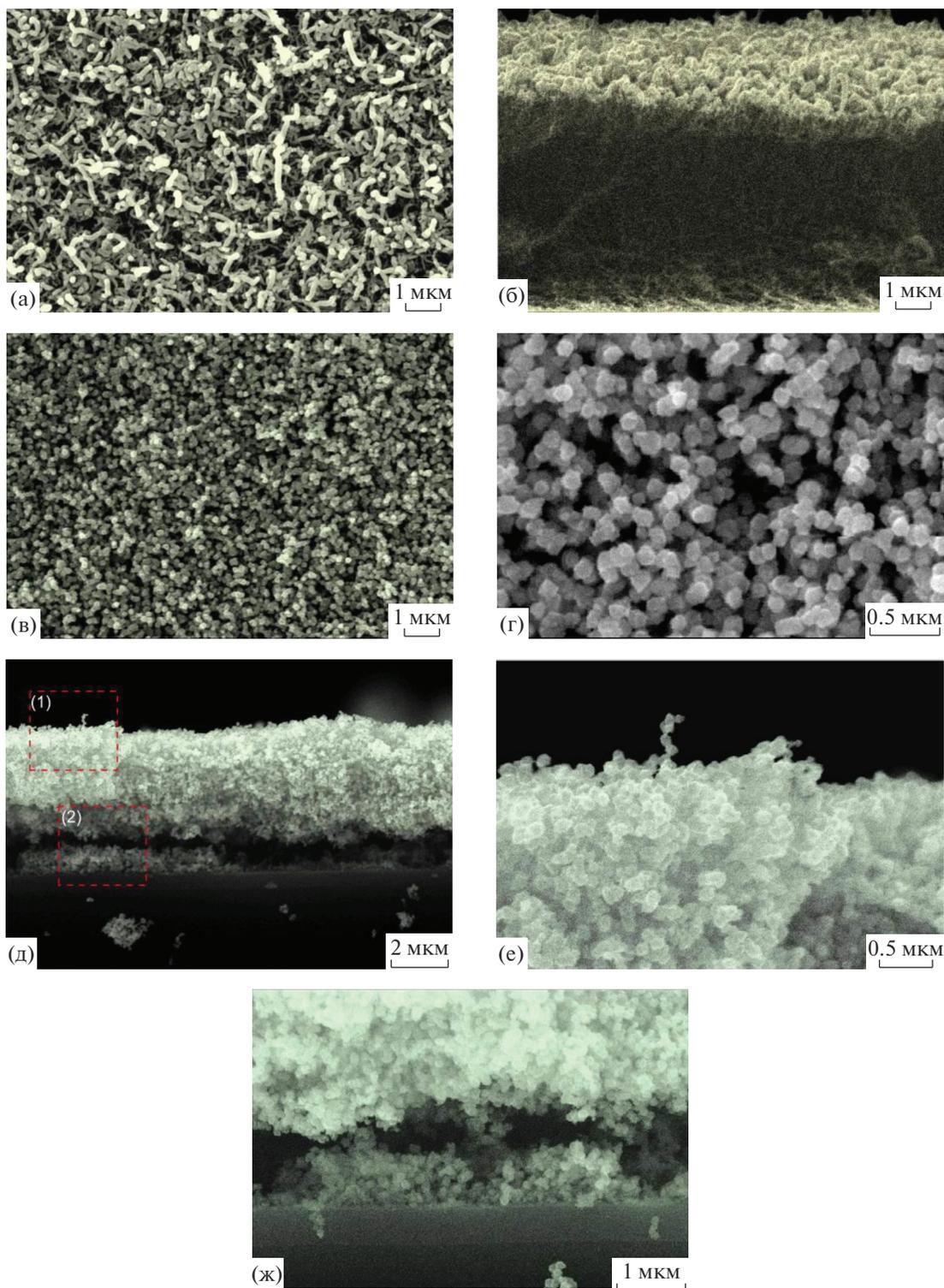


Рис. 4. SEM изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 2): (а, б) после отжига на воздухе при 450°C (поверхность и торцевой скол, соответственно); (в, г) после отжига на воздухе при 550°C (поверхность при различных увеличениях); (д) после отжига на воздухе при 550°C (торцевой скол); (е, ж) увеличенные области (1) и (2), соответственно.

свидетельствует о наличии большого количества оборванных химических связей, обусловленных наличием кислородных вакансий [19–21]. Локальный максимум на энергиях фотонов ~ 496 эВ

также указывает на дефицит кислорода в составе оксида олова. В соответствии с работой [20, 21] наблюдаемая форма спектра может отвечать смеси оксидов Sn(II) и оксидов Sn(IV) с тетрагональ-

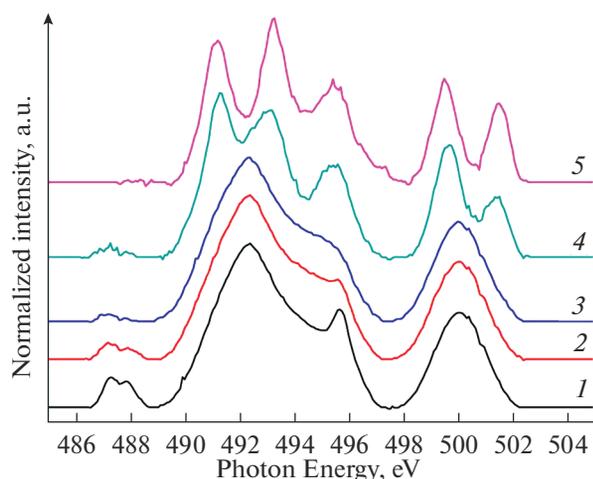


Рис. 5. NEXAFS Sn $M_{5,4}$ спектры: (1) исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$; композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после термообработок при различной температуре: (2) 300°C , (3) 450°C , (4) 550°C ; (5) спектр порошка кристаллического SnO_2 .

ной и орторомбической решеткой, с преобладанием оксидов Sn(II) (до $\sim 65\%$).

Из рис. 5 видно, что после термообработок композита при температурах 300 и 450°C форма основных краев в спектрах поглощения практически не изменяется (рис. 5, кривые 2 и 3). Отмечается лишь заметное понижение интенсивности локальных максимумов на энергиях фотонов ~ 487 и ~ 496 эВ, отвечающих вакансиям кислорода в составе оксида олова. Наблюдаемая динамика изменения спектров поглощения Sn M-края указывает, что при термообработках композита до температур 450°C включительно происходит постепенное окисление оксида олова за счет диффузии кислорода от поверхности вглубь слоя оксида олова. Форма NEXAFS Sn M-спектра композита, отожженного при температуре 450°C (рис. 5, кривая 3), хорошо согласуется с экспериментально измеренным и теоретически рассчитанным спектрами рентгеновского поглощения для пленки, содержащей смесь тетрагонального орторомбического оксида Sn(IV), представленного в работах [20, 21].

В спектре поглощения Sn M-края композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после термообработки при 550°C (рис. 5, кривая 4) наблюдается наличие тонкой структуры, характерной для спектра кристаллического SnO_2 с тетрагональной кристаллической решеткой (рис. 5, кривая 5) [20, 21]. Низкая интенсивность предкраевого локального максимума на энергии фотонов ~ 487 эВ указывает на незначительное содержание кислородных вакансий в составе оксида олова. Данный результат позволяет заключить, что наблюдаемые на SEM изображениях композита после термообработки при

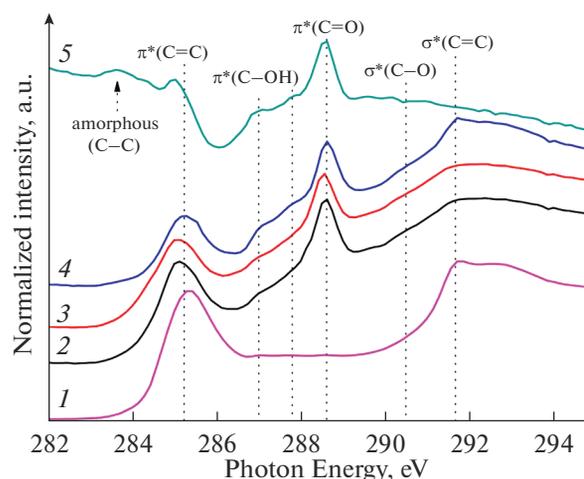


Рис. 6. NEXAFS C–К спектры: (1) исходных МУНТ, (2) исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 2), а также композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (режим 2) после термообработок при различных температурах: (3) 300°C ; (4) 450°C ; (5) 550°C .

550°C сферические глобулы (рис. 4в, 4г), являются кристаллическим диоксидом олова с тетрагональной кристаллической решеткой. Таким образом, анализ спектров рентгеновского поглощения позволяет говорить, что термически инициированное преобразование металлоксидного слоя, содержащего смесь металлического Sn и его оксидов Sn(II) и Sn(IV), обладающих как тетрагональной так и орторомбической кристаллической решеткой, в тетрагональный диоксид SnO_2 реализуется после полного окисления олова за счет диффузии кислорода от поверхности вглубь металлоксидного слоя.

На рис. 6 представлены нормированные NEXAFS спектры C K-края поглощения исходного массива МУНТ, а также композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ после термических обработок при различных температурах. В спектре исходных МУНТ (рис. 6, кривая 1) наблюдается два максимума на энергиях фотонов ~ 285.3 и 291.7 эВ, которые отвечают $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ – и $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -состояниям sp^2 -гибридизированных атомов углерода, формирующих каркас МУНТ [22].

В спектре исходного композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (рис. 6, кривая 2) наблюдается значительное снижение интенсивности максимума, отвечающего $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ -состояниям, снижение тонкой структуры максимума, отвечающего $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -состояниям, а также формирование дополнительных состояний в диапазоне энергий фотонов 286 – 291 эВ, связанных с наличием кислородсодержащих функциональных групп различного типа (C–OH, C=O, COOH, C–O–C и др.) [22–25]. Все это указывает на увеличение степени дефектности кристаллической структуры и окисление углерода в

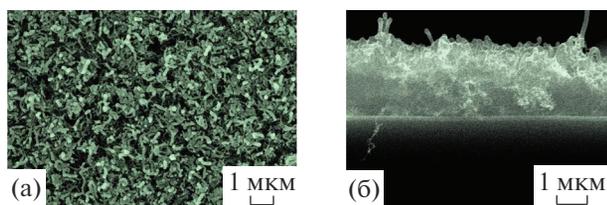


Рис. 7. SEM изображения композита SnO_x/МУНТ (режим 2) после термической обработки при 700°C: (а) поверхность; (б) торцевой скол.

стенках МУНТ в процессе формирования композита под воздействием осаждаемых атомов олова и обратно отраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Формируемые структурные дефекты и функциональные группы увеличивают адгезию оксида металла к поверхности МУНТ, обеспечивая формирование сплошных слоев оксида олова на их поверхности [8, 26, 27].

С ростом температуры термообработки в NEXAFS спектрах углерода наблюдается постепенное снижение интенсивности максимума, отвечающего $\pi^*(C=C)$ -состояниям и увеличение интенсивности особенностей спектров поглощения, отвечающих состояниям углерода, химически связанного с углеродом (рис. 6, кривые 3 и 4). Данный результат позволяет говорить, что кислород проникает к поверхности МУНТ через пористый слой оксида олова, что приводит к постепенному окислению стенок углеродных нанотрубок. Вследствие сильного окисления углерода МУНТ оказываются нестабильными при повышении температуры термообработки до 550°C, что приводит к их деструкции и удалению углерода в виде газообразных оксидов углерода ($CO_x \uparrow$).

Об этом свидетельствуют изменения спектров поглощения углерода (рис. 6, кривая 5). Во-первых, интенсивность сигнала для образца после данного режима термообработки значительно снизилась и для того, чтобы данный спектр можно было сравнить на одном графике с другими кривыми на рис. 5, его интенсивность пришлось увеличить в 3 раза. Снижение интенсивности указывает на значительное снижение количества углерода в составе композита. Во-вторых, в данном спектре полностью отсутствуют максимумы, отвечающие $\pi^*(C=C)$ - и $\sigma^*(C=C)$ -состояниям графитизированного углерода и имеются лишь интенсивные особенности, отвечающие окисленным формам углерода, а также аморфному углероду. Присутствие слабого сигнала от остатков углерода в спектрах поглощения композита, термообработанного при температуре 550°C и полное их отсутствие в данных количественного EDX анализа (табл. 2) обусловлено различной чувствительностью данных методов к легким эле-

ментам, а также значительным различием характерной глубины анализа этих методов.

Для дополнительного анализа особенностей окисления углерода и кристаллизации оксида олова в композитах, в зависимости от режимов термообработки, была проведена термообработка композита SnO_x/МУНТ (режим 2) при температуре 700°C. На рис. 7 представлены SEM изображения термообработанного композита. Из рис. 7а видно, что поверхность после данного режима термообработки сохраняет структуру и морфологию, характерную для исходного композита: наблюдается сеть из отдельных трубчатых структур, которые, по-видимому, являются углеродными нанотрубками, покрытыми слоем оксида олова. Данный результат является достаточно неожиданным, поскольку температура термообработки значительно превышает предел термической стабильности МУНТ на воздухе. Анализ SEM изображения торцевого скола термообработанного композита (рис. 7б) свидетельствует о термической деструкции МУНТ, расположенных в нижележащих слоях массива и не покрытых сплошным слоем оксида олова, что является весьма ожидаемым результатом. При этом, по результатам количественного EDX анализа (табл. 3) в термообработанном композите наблюдается достаточно высокое содержание углерода (~11–13 ат. %). Это свидетельствует в пользу частичного сохранения углеродного каркаса МУНТ на участках, покрытых сплошным слоем оксида олова. При сравнении результатов количественного EDX анализа образцов композита, термообработанных при температурах 550 и 700°C (табл. 2 и 3 соответственно) обращает на себя внимание факт значительного различия значения концентрации кремния (сигнала от подложки) и олова в составе данных образцов. Более значительный сигнал от подложки в случае композита термообработанного при температуре 700°C обусловлен, очевидно, более низкой плотностью композитного материала, что связано с сохранением каркаса углеродных нанотрубок под слоем оксида олова. Низкое значение концентрации Sn в образце после термообработки при 700°C (табл. 3), по-видимому, также является следствием того, что олово преимущественно распределено в виде тонких слоев по поверхности углеродного каркаса.

Наблюдаемые результаты указывают на изменение особенностей окисления и кристаллизации компонентов композита при увеличении температуры до 700°C. Схематично различия процессов окисления и кристаллизации в композитах в условиях термообработок при температурах 550 и 700°C представлены на рис. 8.

По всей видимости, основным фактором определяющим изменение структуры композита при данных температурах является скорость окисле-

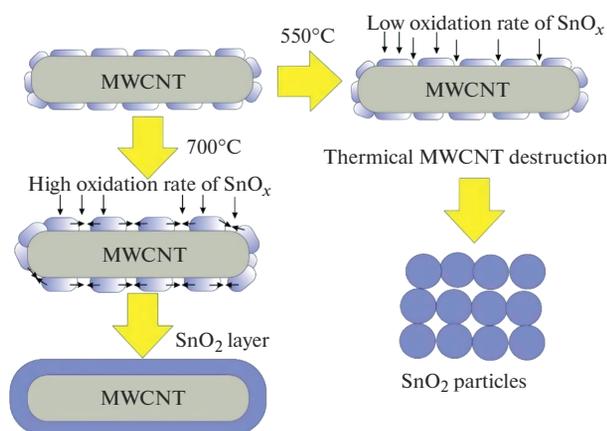
Таблица 3. Элементный состав композитов SnO_x/МУНТ (режим 2) после термообработки при температуре 700°C режимах по данным EDX

Номер точки	Концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	12.3	27.7	1.6	1.2	57.2
2	13.3	24.0	1.3	0.9	60.5
3	11.4	25.3	1.4	1.1	60.8
Среднее значение	12.33	25.67	1.43	1.07	59.50

ния и последующей кристаллизации пористого слоя металлоксидного компонента, изначально обладающего сильным дефицитом кислорода. Очевидно, что увеличение объема при окислении приводит к постепенной закупорке пор, существующих в слое оксида исходного композита, что затрудняет доступ кислорода к поверхности МУНТ. Термообработка композита при 700°C обеспечивает быструю закупорку пор в слое оксида олова, что препятствует миграции кислорода к поверхности МУНТ и предотвращает их окисление. Вследствие этого оксид олова кристаллизуется в виде тонкого слоя на поверхности отдельных МУНТ, повторяя геометрию их поверхности. При температуре 550°C процесс окисления оксида олова протекает медленнее, что обеспечивает контакт углеродных нанотрубок с атмосферой при повышенной температуре. Это приводит к окислению и термической деструкции МУНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов SEM, TEM, EDX и NEXAFS исследованы морфология структура и химический состав композитов SnO_x/МУНТ формируемых с применением метода магнетрон-

**Рис. 8.** Схематическая модель преобразования структуры композита SnO_x/МУНТ в условиях термообработки при температурах 550 и 700°C.

ного распыления, а также исследованы особенности окисления и кристаллизации компонентов композита в условиях термических обработок на воздухе при различных температурах. Показано, что в процессе осаждения олова на поверхность МУНТ методом магнетронного распыления происходит формирование структурных дефектов и окисление внешних стенок МУНТ. Это, в свою очередь, повышает межфазную адгезию в композитах и обеспечивает формирование на поверхности отдельных МУНТ сплошных пористых слоев металлоксидного компонента. Установлено, что слой металлоксидного компонента в исходных композитах обладает сильно дефектной структурой и представлен смесью оксидов Sn(II), Sn(IV) с возможным включением металлического Sn. Показано, что преобразование смеси оксидов олова в кристаллический оксид Sn(IV) с тетрагональной кристаллической решеткой протекает в интервале температур 450–550°C. Этому предшествует постепенное окисление олова в интервале температур 300–450°C.

Экспериментально установлено, что в условиях термообработки при температуре 550°C процесс окисления и кристаллизации оксида олова протекает медленно и миграция кислорода через пористый металлоксидный слой к поверхности МУНТ приводит к окислению и полной термической деструкции последних с удалением углерода из состава композита в виде газообразных оксидов (CO_x↑). В результате этого формируется слой кристаллического диоксида олова с тетрагональной кристаллической решеткой, состоящий из плотных сферических глобул с диаметром ~100 нм.

При использовании более высоких температур термической обработки (700°C) процесс насыщения дефектного оксида олова кислородом с последующей кристаллизацией протекает быстрее, что приводит к закупорке каналов для диффузии кислорода к поверхности МУНТ через слой оксида олова, вследствие увеличения объема. В результате, каркас углеродных нанотрубок на участках, покрытых сплошным металлоксидным слоем, сохраняется, и оксид олова кристаллизуется на поверхности отдельных МУНТ в виде тонких слоев (толщиной ~20 нм).

Сформированные в результате термических обработок исходных композитов SnO_x/МУНТ новые наноструктурированные материалы могут быть перспективны при разработке электродов натрий- и литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также чувствительных элементов газовых сенсоров. Слои пористого глобулярного кристаллического оксида олова (SnO₂), получаемые при отжиге 550°C, вследствие высокой площади поверхности могут обладать повышенными значениями удельной емкости, а также высокой чувствительностью к различным газам. Структура материала, сформированного путем термообработки исходного композита при температуре 700°C, помимо возможных высоких емкостных характеристик позволяет предполагать и более высокую стабильность такого материала к циклическим изменениям объема при интеркаляции/деинтеркаляции ионов щелочных металлов в оксид олова в процессе эксплуатации аккумулятора, поскольку углеродный каркас, расположенный под слоем кристаллического олова, способен минимизировать возникающие механические напряжения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику ОНЦ СО РАН В.Е. Росликову за формирование композитов методом магнетронного распыления. Авторы благодарят руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для анализа образцов методами SEM и EDX, а также администрации российско-германского канала синхротронного накопителя BESSY II и Д.А. Смирнова (ответственного за станцию RGL-PES) за помощь в проведении исследований методом NEXAFS.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН (номер проекта 121021600004-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu H., Zhang W., Yu H. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 840.
2. *Majumdar S., Nag P., Devi P.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. P. 79.
3. *Alaf M., Akbulut H.* // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 692.
4. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V.* // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 793. P. 723.
5. *Rahmandoust M., Ayatollahi M.R.* // Adv. Struct. Mater. 2016. V. 39. P. 1.
6. *Long H., Guo C., Wei G. et al.* // Vacuum. 2019. V. 166. P. 147.
7. *Acauan L., Dias A.C., Pereira M.B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 16444.
8. *Несов С.Н., Корусенко П.М., Болотов В.В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. С. 237.
9. *Alexeeva O.K., Fateev V.N.* // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 3373.
10. *Кузьмичёв А.И.* Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. С. 244.
11. *Берлин Е.Б., Сейдман Л.А.* Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. С. 256.
12. *Isomura N., Murai T., Nomoto T. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2017. V. 24. P. 1.
13. *Yang G., Kim B., Kim K. et al.* // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 31861.
14. *Li L., Reich S., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Article ID 184109. P. 1.
15. *Latham C.D., Heggie M.I., Alatalo M. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. Article ID 135403. P. 1.
16. *Корусенко П.М., Несов С.Н., Болотов В.В. и др.* // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 2019.
17. *Mahajan A., Kingon A., Kukovecz A. et al.* // Materials Letters. 2013. V. 90 P. 165.
18. *Несов С.Н., Корусенко П.М., Болотов В.В. и др.* // ПЖТФ. 2017. Т. 43. С. 16.
19. *Sharma A., Varshneya M., Shin. H.J. et al.* // Current Applied Physics. 2016. V. 16. P. 1342.
20. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I. et al.* // Materials Science in Semiconductor Processing. 2019. V. 99. P. 28.
21. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I. et al.* // Computational Materials Science. 2016. V. 121. P. 119.
22. *Fedoseeva Yu.V., Bulusheva L.G., Koroteev V.O. et al.* // Applied Surface Science. 2020. V. 504. Article ID 144357. P. 1.
23. *Fedoseeva Yu.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 70. P. 46.
24. *Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123 P. 10699.
25. *Wang L., Han J., Zhu Y. et al.* // Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 26327.
26. *Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 410. P. 222.
27. *Сивков В.Н., Обьедков А.М., Петрова О.В. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 172.