

12,13,11

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

Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2014 г.)

Методами рентгеновской спектроскопии и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследована трансформация структурно-фазового состояния, а также электронной структуры композита $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$. Показано, что характер взаимодействия металлооксидного компонента композита с углеродной матрицей трубок зависит от структурного состояния оксида олова в глобулах металлооксидного компонента. В исходном композите, содержащем большое количество аморфного оксида олова, происходит ковалентная функционализация поверхности MWCNT. Высоковакуумный отжиг приводит к формированию нанокристаллической структуры в глобулах металлооксидного компонента и сопровождается изменением характера его взаимодействия с углеродными трубками.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“ при частичной поддержке грантов РФФИ № 12-08-00533-а и 14-02-31649 мол_а.

1. Введение

Композитные материалы на основе вертикально ориентированных массивов многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT — multi-walled carbon nanotube) и полупроводниковых оксидов металлов являются перспективными кандидатами на роль новых функциональных материалов, используемых в микро- и наносенсорике [1–4]. Во многих работах авторы отмечают синергетические эффекты при формировании таких композитных материалов, обусловленные комбинацией электрофизических свойств полупроводниковой металлооксидной составляющей с высокой электрической проводимостью массивов вертикально ориентированных MWCNT. В частности, композитные материалы на основе MWCNT и полупроводникового диоксида олова были предложены в качестве базы для создания эмиттерных устройств, а также газовых сенсоров [5,6].

В настоящей работе комплексом рентгеновских спектроскопических методов проведены исследования электронной структуры, фазового состава и взаимодействия металлооксидного компонента с углеродной матрицей композита $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$, сформированного осаждением оксидов олова методом химического осаждения из парогазовой фазы (CVD — chemical vapor deposition) на слой ориентированных MWCNT. Исследованы процессы, протекающие в композите в условиях вакуумного термического отжига при различных температурных режимах.

2. Эксперимент

Нанокompозит $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$ был сформирован на слоях MWCNT, выращенных методом CCVD (catalytic chemical vapor deposition) с применением оборудования,

разработанного в ИНХ СО РАН [7]. Рост массивов вертикально ориентированных MWCNT осуществлялся при пиролизе смеси ацетилонитрила и ферроцена на подложках монокристаллического кремния с поверхностным термическим окислом по методике, описанной в [4,7,8]. Для получения композитов использовался метод газофазного осаждения оксидов олова на слой ориентированных MWCNT при разложении соединения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структурное состояние полученного композита изучалось с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM — high-resolution transmission electron microscopy) на микроскопе JEOL JEM 2100. Для изучения химического состава и электронной конфигурации исследуемых систем применялись метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-ray photoelectron spectroscopy), а также метод исследования ближней тонкой структуры поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL. Спектры поглощения измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Измерения производились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше $(3-5) \cdot 10^{-10}$ Торр. Спектры валентной зоны для данных систем записывались при полном энергетическом разрешении 0.2 eV и энергии квантов 75 eV.

Сверхвысоковакуумный (СВВ) термический отжиг ($\sim 10^{-9}$ Торр) композита проводился в камере подготовки аналитической станции RGL. Осуществлялся последовательный отжиг исходного образца при температу-

рах 500 и 800°С с выдержкой при каждой температуре в течение 30 min, после чего остывший образец передавался в аналитическую камеру без контакта с атмосферой. Контроль температуры осуществлялся с применением пирометра фирмы Keller.

3. Результаты и их обсуждение

Анализ структурно-фазовых изменений в тонком поверхностном слое композита при различных режимах вакуумного термического отжига осуществлялся по характерным изменениям XPS-спектров внешних электронных оболочек. Толщина анализируемого слоя составляла менее 1 nm (3–4 моноатомных слоя).

Спектры исследуемых образцов композита приведены на рис. 1. Спектр валентной области оксида олова формируется электронами внешних валентных оболочек олова Sn 5s, 5p, а также кислорода O2p [9,10]. Положение основного максимума валентной полосы для исходного образца составляет 5.1 eV. Энергетическое положение потолка валентной зоны для металлооксидного компонента было определено согласно работам [11–13] и составило 3.7 eV, что соответствует значению ширины запрещенной зоны объемного диоксида олова [9,10,12].

Основной максимум валентной полосы отожженных образцов композита (рис. 1, кривые 2,3) смещается в область низких значений энергии связи относительно исходного композита на величину около 0.2 eV. Следует отметить, что спектры образцов, отожженных при различных режимах, выглядят практически идентично. В спектрах термически обработанных образцов наблюдается значительное увеличение плотности состояний в низкоэнергетической области валентной полосы: возникают состояния, расположенные выше энергетического потолка валентной зоны исходного композита. Такие изменения электронной структуры связаны с появлением

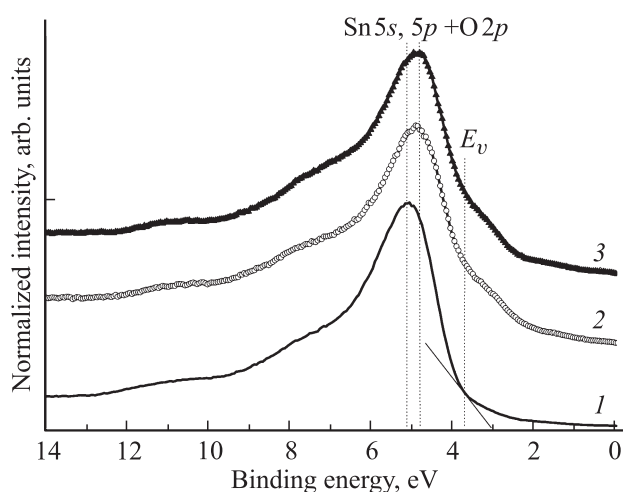


Рис. 1. XPS-спектр валентных электронов металлооксидного компонента композита для различных режимов вакуумного термического отжига: 1 — без отжига, 2 — 500°С, 3 — 800°С.

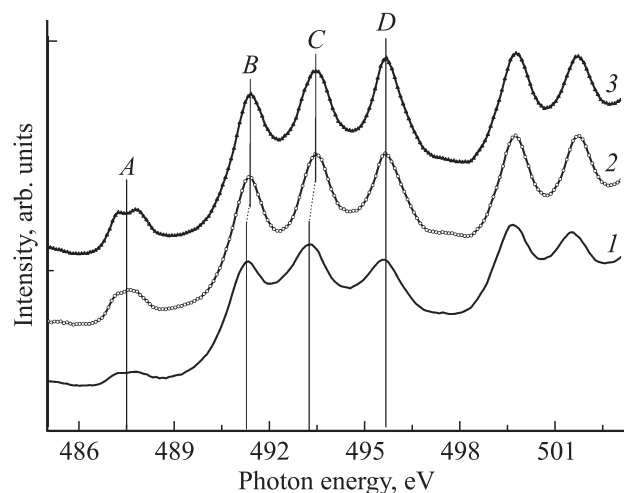


Рис. 2. TEY-спектры XANES Sn $M_{4,5}$ -края олова композита, полученного методом CVD для различных температур вакуумного отжига: 1 — без отжига, 2 — отжиг 500°С, 3 — отжиг 800°С.

состояний в запрещенной зоне полупроводникового оксида олова, обусловленными вакансионными дефектами в решетке SnO_2 .

Исследование электронной структуры металлооксидного компонента при различных режимах термического отжига поверхностного и приповерхностного слоя проводилось путем анализа Sn $M_{4,5}$ -края поглощения олова. Глубина информативного слоя для данного метода составляла ~ 10 nm. Спектры XANES Sn $M_{4,5}$ отражают переходы электронов с основных 3d-состояний на свободные состояния p или f в зоне проводимости [14]. Для анализа электронной структуры исходного композита, а также ее изменения в процессе вакуумного отжига были выбраны линии Sn M_5 -края поглощения (резонансы B, C, D, на рис. 2), а также предкраевой резонанс A.

Спектр Sn M_5 исходного композита (рис. 2, кривая 1) по форме близок к спектрам объемных эталонных образцов SnO_2 [15–17]. Однако в отличие от спектров, приведенных в литературных источниках, спектр исходного композита обладает более интенсивным предкраевым резонансом A, связанным с наличием поверхностных состояний: оборванных химических связей и кислородных вакансий [15,16] в поверхностном слое наноструктурированного материала, обладающего большой площадью поверхности. По данным работы [18] резонанс D также связан с поверхностными состояниями и вакансионными дефектами в матрице оксида, а резонансы B и C характеризуют структуру объемной части оксида олова. В спектре исходного образца (рис. 2, кривая 1) линии B и C обладают несколько „размытой“ структурой. Это обусловлено некоторым искажением структуры решетки оксида олова, связанной с присутствием областей как кристаллической, так и аморфной фазы в глобулах металлооксидного компонента, что видно из данных HRTEM (рис. 3, a).

Основные характеристики спектров поглощения M_5 -края Sn

Температура отжига	Положение пика, eV			
	A	B	C	D
Без отжига	487.48 ± 0.025	491.22 ± 0.025	493.21 ± 0.025	495.64 ± 0.025
500°C	487.48 ± 0.025	491.34 ± 0.025	493.41 ± 0.025	495.64 ± 0.025
800°C	487.48 ± 0.025	491.37 ± 0.025	493.42 ± 0.025	495.64 ± 0.025

В спектрах композита после проведения вакуумного термического отжига (рис. 2, кривые 2, 3) наблюдается значительное увеличение предкраевого резонанса *A*, одновременно с этим происходит существенное перераспределение интенсивности в главном крае поглощения, которое выражается в заметном увеличении резонанса *D*. Помимо этого объемные линии *B* и *C* в спектрах отожженных образцов являются более разрешенными по энергиям фотонов, а их энергетические положения смещаются в область более высоких значений энергии фотонов на величину $\Delta E = 0.2 \text{ eV}$, что свидетельствует об увеличении степени стехиометрии в объеме металлооксидной фазы. При этом энергетический сдвиг поверхностных резонансов *A* и *D* не превышает величины погрешности измерений (см. таблицу). Существенный сдвиг максимумов объемных резонансов *B* и *C* в спектрах XANES может свидетельствовать о термически инициированной перестройке структуры диоксида олова. Наиболее вероятным механизмом такой перестройки является процесс миграции вакансионных дефектов с их последующим накоплением на существующих границах кристаллитов, а также новых границах, формирующихся в процессе структурной перестройки атомов. В результате этого происходит увеличение коэффициента стехиометрии оксида металла в объеме кристаллитов с одновременным увеличением содержания межкристаллитной дефектной фазы SnO_{2-x} , а также возможным формированием наноразмерной структуры глобул композита [19], что проявляется в значительном увеличении интенсивности резонансов *A* и *D* в спектрах XANES (рис. 2). Образование кристаллитов нанометровых размеров в

металлооксидных глобулах композита подтверждается результатами HRTEM (рис. 3, *b*).

Структура спектров поглощения *K*-края углерода, представленных на рис. 4, формируется дипольно-разрешенными переходами $C1s$ -электронов атома углерода в свободные π^*-2p_z (резонанс *A*) и $\pi^*-2p_{x,y}$ (резонанс *C*) состояния зоны проводимости, которые ориентированы соответственно перпендикулярно и параллельно плоскости поверхностного слоя MWCNT. Особенности *D–F*, сформированные за краем поглощения отражают электронные переходы в свободные σ^* — состояния зоны проводимости, которые связаны с взаимодействием углеродных гексагонов в графеновом слое [20].

В спектре исходного образца композита наблюдается локальный максимум *B* между резонансами *A* и *C*, который отсутствует в спектре исходных слоев MWCNT (рис. 4, *c*). Данный максимум, по-видимому, обусловлен химическим взаимодействием между углеродной матрицей и оксидом олова, при котором происходит ковалентное обобществление электронов внешних оболочек кислорода ($O2p$) и углерода ($C2p_z$) с переходом терминального атома углерода в σ — состояние с образованием участков с sp^3 -гибридизацией в местах контакта компонентов композита [1]. Слияние слабоинтенсивных резонансов *D–F* в углеродных XANES-спектрах композита в одну общую особенность также подтверждает присутствие некоторой части атомов углерода, находящихся в тетрагональной ориентации [20]. Как показали результаты HRTEM (рис. 2) металлооксидный компонент исходного образца имеет достаточно большое количество включений аморфной фазы SnO_{2-x} , обладающих более высокой реакционной способностью (в сравнении с кристаллическим SnO_2), которые могут являться активными центрами формирования комплексов Sn–O–C. Еще одной особенностью спектра XANES исходного композита является наличие четких слабоинтенсивных колебаний в предкраевой области спектра с максимумами на энергиях фотонов ~ 277 и $\sim 281 \text{ eV}$ (рис. 4, *a*, *3, b*). Отметим, что в спектрах исходного слоя MWCNT не наблюдается осцилляций в данной энергетической области (рис. 4, *c*).

Термическая обработка композита в СВВ приводит к перераспределению электронных состояний в области между резонансами *A* и *C* при котором исчезает локальный максимум *B* на энергии 288 eV. По-видимому, данный эффект связан с термической нестабильностью Sn–O–C-комплексов, обусловленной,

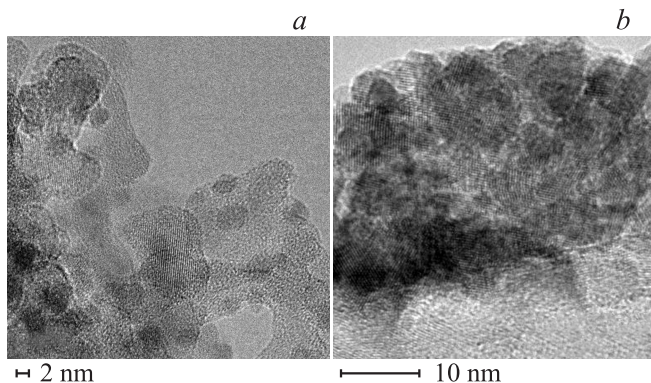


Рис. 3. HRTEM-изображения исходного (*a*) и отожженного при 800°C (*b*) композита $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$.

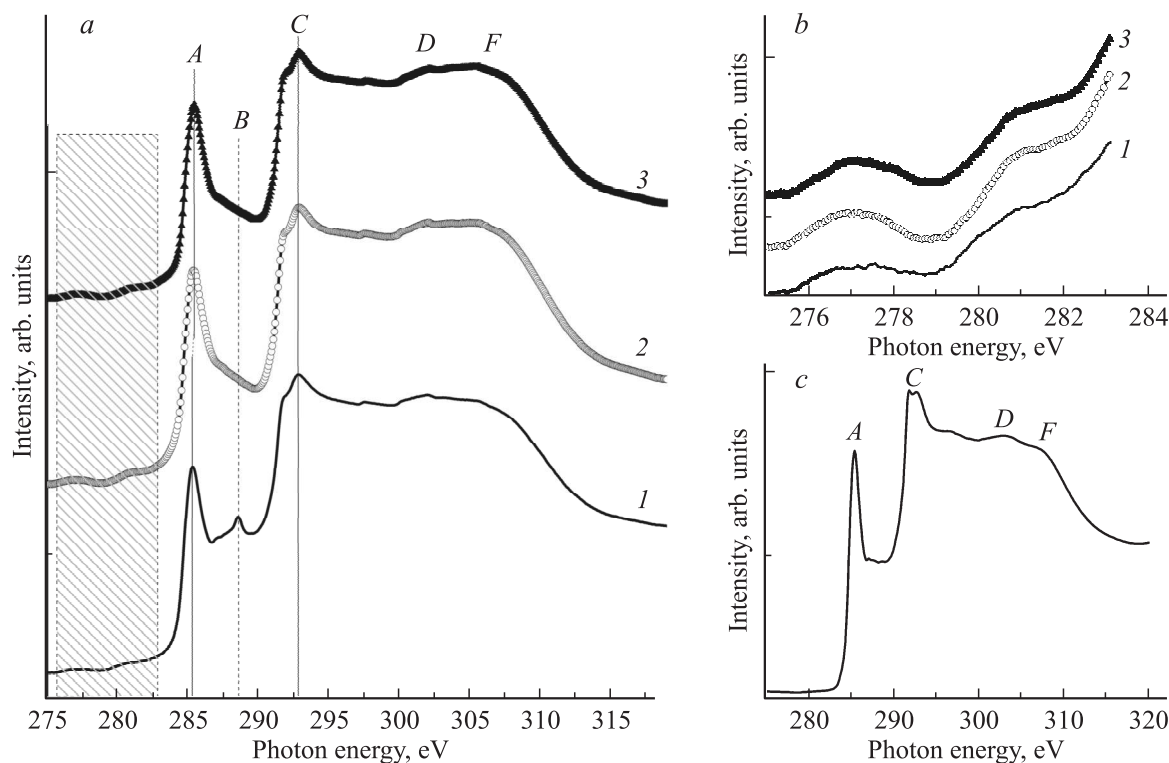


Рис. 4. TEY-спектры XANES C K -края углерода композита, полученного методом CVD для различных температур вакуумного отжига (а): 1 — без отжига, 2 — отжиг 500°C , 3 — отжиг 800°C , (b) — выделенная область на рис. 4, а, (c) — XANES-спектр углерода исходного слоя MWCNT.

в частности, переходом аморфной фазы металлооксидного компонента в кристаллическое состояние, а также снижением степени дефектности поверхностных слоев MWCNT [19]. Особенность спектра в энергетическом диапазоне $286\text{--}288\text{ eV}$ для отожженного композита существенно отличается от спектра исходного слоя MWCNT. Наблюдается формирование „плеча“ с высокоэнергетичной стороны резонанса А, характеризующего π -электронную подсистему MWCNT. Кроме того, отмечается увеличение интенсивности предкраевых резонансов (рис. 3, b). Одновременное формирование указанных особенностей углеродного спектра XANES в отожженных образцах композита позволяет предположить их общую природу. Появление дополнительных состояний в электронной структуре углерода предположительно обусловлено взаимодействием электронных подсистем металлооксидного компонента и углеродной матрицы MWCNT. Значения работы выхода для данных материалов слабо различаются и составляют $\sim 4.5\text{ eV}$ [9,21,22] — для диоксида олова и $4.7\text{--}4.9\text{ eV}$ [21,23] для углеродных нанотрубок. Это обеспечивает возможность перехода электронов из оксида олова в π -электронную подсистему MWCNT, что и приводит к возникновению дополнительных состояний в углеродном спектре XANES. Наиболее активно электронный транспорт подобного рода будет осуществляться, через границы зерен SnO_{2-x} [24]. Как было показано выше на основании анализа спектров XANES

Sn, высоковакуумный отжиг композита приводит к значительному увеличению содержания высокодефектного оксида олова в области границ кристаллитов.

4. Заключение

Методом XANES установлена ковалентная функционализация поверхностных слоев MWCNT, возникающая предположительно путем формирования химически связанных комплексов $\text{Sn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ в местах контакта аморфной фазы оксидного компонента и MWCNT.

Методами XPS, XANES, HRTEM обнаружено формирование в отожженных образцах наноразмерной кристаллической структуры в глобулах металлооксидного компонента композита, которая приводит к увеличению степени дефектности поверхностного слоя, что способствует повышению функциональных свойств композита. По данным XANES-спектроскопии определено повышение коэффициента стехиометрии оксида олова в объеме кристаллитов.

Обнаружено формирование дополнительных энергетических состояний в структуре π^* -резонанса XANES-спектра углерода термически обработанного композита, связанных предположительно с переходом электронов металлооксидного компонента в межслоевое пространство MWCNT.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину, К.Е. Ивлеву за подготовку образцов для исследований, Р.В. Шелягину за предоставление данных HRTEM.

Список литературы

- [1] Y. Jia, F.-L. Meng, M.-Y. Zhang, Z. Guo, X. Chen, T. Luo, X.-C. Fu, L.-T. Kong, J.-H. Liu, X.-J. Huang. *RSC Adv.* **2**, 1942 (2012).
- [2] J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Ding, X. Sun, T.-K. Sham. *T.-K. Sham. Chem. Phys. Lett.* **437**, 229 (2007).
- [3] C. Li, B.-L. Zhang, M.-Z. Qu, Z.-L. Yu. *Powder Technol.* **154**, 70 (2005).
- [4] В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев. *ФТТ* **54**, 1, 154 (2012).
- [5] G. Lu, L.E. Ocola. *J. Chen. Adv. Mater.* **21**, 24, 2487 (2009).
- [6] R.V. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu. *J. Nano Energy Power Res.* **1**, 1, 57 (2011).
- [7] А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева. *ЖТФ* **77**, 12, 96 (2007).
- [8] А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, Н.Ф. Юданов, А.И. Романенко, Л.Г. Булушева, А.Г. Абросимов, А.Л. Чувилин, Е.М. Пажетов, А.И. Боронин. *ФТТ* **44**, 4, 626 (2002).
- [9] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.* **79**, 47 (2005).
- [10] Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, Ю.А. Юраков, О.А. Чувенкова, А.В. Щукарев. *Конденсированные среды и межфазные границы* **10**, 2, 98 (2008).
- [11] M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata. *Thin Solid Films* **519**, 21, 7429 (2010).
- [12] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, G. Czempik, S. Santucci, J. Szuber. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7734 (2006).
- [13] S. Gubbala, H.B. Russell, H. Shah, B. Deb, J. Jasinski, H. Rypkema, M.K. Sunkara. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1302 (2009).
- [14] J. Stohr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin. (1996). P. 403.
- [15] О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, Д.В. Высоцкий, О.Ю. Вилков, Р.Ю. Овсянников, С.Ю. Турищев. *Конденсированные среды и межфазные границы* **15**, 2, 184 (2013).
- [16] S.O. Kucheyev, T.F. Baumann, P.A. Sterne, Y.M. Wang, T. van Buuren, A.V. Hamza, L.J. Terminello, T.M. Willey. *Phys. Rev. B* **72**, 035404 (2005).
- [17] H. Thakur, R. Kumar, K.K. Sharma, P. Thakur. *AIP Conf. Proc.* **1349**, 613 (2011).
- [18] X.T. Zhou, F. Heigl, M.W. Murphy, T. Regier, I. Coulthard, R.I.R. Blyth, T.K. Sham. *AIP Conf. Proc.* **882**, 777 (2007).
- [19] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, Р.В. Шелягин. *ФТТ* **55**, 6, 1197 (2013).
- [20] М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин. *ФТТ* **52**, 4, 819 (2010).
- [21] S. Cui, H. Pu, E.C. Mattson, G. Lu, S. Mao, M. Weinert, C.J. Hirschmugl, M. Gajdardziska-Josifovska. *J. Chen. Nanoscale* **4**, 5887 (2012).
- [22] J.H. He, T.H. Wu, C.L. Hsin, K.M. Li, L.J. Chen, Y.L. Chueh, L.J. Chou, Z.L. Wang. *Small* **2**, 1, 116 (2006).
- [23] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, S. Fan. *Nanoletters* **8**, 2, 647 (2008).
- [24] S.K. Pillai, S.C. Motshekga, S.S. Ray, J. Kennedy. *J. Nanomater.* **2012**, Article ID861591 (2012).