

06
Межфазная адгезия в системе „МУНТ/Ti“ и ее улучшение с использованием ионно-пучковой обработки: сравнительный анализ воздействия ионов аргона и гелия

© Е.В. Князев,^{1,3} П.М. Корусенко,^{2,3} О.В. Петрова,^{2,4} Д.В. Соколов,¹ С.Н. Поворознюк,^{1,3} К.Е. Ивлев,¹ К.А. Бакина,^{2,4} В.А. Гаас,² А.С. Виноградов²

¹ Омский научный центр СО РАН,
644024 Омск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Омский государственный технический университет,
644050 Омск, Россия

⁴ Коми научный центр Уральского отделения РАН,
167982 Сыктывкар, Россия
e-mail: korusenko_petr@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 марта 2024 г.

В окончательной редакции 17 мая 2024 г.

Принято к публикации 31 мая 2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии проведено сравнительное исследование адгезии многостенных углеродных нанотрубок к титановой поверхности в зависимости от режимов облучения ионами He^+ и Ar^+ системы „МУНТ/Ti“. Количественная оценка силы адгезии на межфазной границе, выполненная с использованием атомно-силовой микроскопии, продемонстрировала ее существенное увеличение в результате обработки „МУНТ/Ti“ высокоэнергетическими ионами гелия и аргона. Обнаружено, что это увеличение силы адгезии зависит от времени ионного облучения и вида ионов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована природа химического связывания между многостенными углеродными нанотрубками и поверхностью титановой подложки, которое обуславливает увеличение адгезии нанотрубок к титану в процессе ионного облучения. Установлено, что это связывание является главным образом результатом формирования между атомами титана и углерода химических C–O–Ti-связей с участием атомов кислорода кислородсодержащих функциональных групп, которые локализованы на дефектах стенок трубок, образующихся в процессе ионного облучения. При длительном (30 min) облучении ионами аргона в фотоэлектронных спектрах наблюдаются слабые эффекты прямого связывания между атомами титана и углерода, также способствующего усилению межфазной адгезии.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, облучение ионами гелия и аргона, межфазная адгезия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58565.97-24

Введение

Вследствие непрерывной миниатюризации различных электронных устройств в настоящее время активно развивается отрасль портативных химических источников тока: литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов [1,2]. В качестве основы для электродов таких устройств широко рассматриваются одностенные (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладающие высокой проводимостью, большой удельной площадью поверхности и значительной гибкостью [3,4]. При этом применение МУНТ за счет разнообразия их форм и конфигураций оценивается как более перспективное в сравнении с ОУНТ. Кроме этого, процесс сепарирования МУНТ из их пучков с последующим диспергированием хорошо изучен и потому является менее трудоемким. Однако практическое при-

менение данного класса материалов значительно осложняется слабой адгезией МУНТ к токосъемной подложке. На данный момент проблему низкой адгезии электродного материала к подложке пытаются решать при изготовлении электрода путем добавления полимерных связующих (биндеров): поливинилиденфторид (PVDF), карбоксиметилцеллюлоза (СМС), бутадиен-стирольный латекс (SBR) и др. [5–7]. Однако такой подход сопровождается существенным снижением проводимости электродного материала, что приводит к необходимости поиска новых составов биндеров, а также других способов повышения адгезии электродного материала к подложке.

В качестве альтернативных методов повышения адгезии углеродного слоя к подложке в работах [8,9] на примере „МУНТ/Ti“ были опробованы методы облучения ионами Ar^+ и микроволновой обработки интерфейса,

продемонстрировавшие перспективность таких подходов к решению проблемы повышения адгезии. В данных работах основное внимание было уделено качественному изучению межфазной адгезии в „МУНТ/Тi“ без количественной ее оценки, что существенно затрудняет понимание природы повышения адгезионной прочности МУНТ на поверхности титановой подложки.

Согласно [10–15], адгезионная прочность слоя углеродных нанотрубок к подложке может быть количественно оценена макро- и микромеханическими экспериментальными методами. Для этих материалов сила адгезии определяется приложенным усилием (сдвига, отрыва, кручения или отслаивания), необходимым для разрушения адгезионного соединения. Качественные методы оценки адгезии в системах „углеродные нанотрубки–подложка“ не обеспечивают достоверность результатов, поскольку лишены стандартизированной процедуры проведения [9,16,17].

В работах [10,15,18–21] были проанализированы перспективы использования атомно-силовой микроскопии (АСМ) для характеристики адгезии углеродных наноструктур к подложке. В результате этих исследований была продемонстрирована возможность количественного определения силы адгезии методом АСМ, что в дальнейшем позволит проводить численное сравнение и контроль силы адгезии углеродных наноструктур к разным подложкам.

Настоящая работа посвящена комплексному экспериментальному исследованию исходных и облученных ионами He^+ (Ar^+) систем „МУНТ/Тi“ с использованием методов АСМ и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дополненных для характеристики морфологии изучаемых объектов данными растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА). Основными задачами работы являются: (i) сравнительный анализ результатов количественной оценки методом АСМ силы межфазной адгезии МУНТ к поверхности титана для различных характеристик процесса облучения (вида используемых ионов и времени обработки) поверхности системы „МУНТ/Тi“; (ii) обнаружение методом РФЭС различий в увеличении силы адгезии при сравнении исходной и облученных ионами He^+ (Ar^+) систем.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе использовались коммерческие МУНТ (МУНТ-2, производства ФИЦ ИК СО РАН) [22] с удельной площадью поверхности $250 \text{ m}^2/\text{g}$ и внешним диаметром нанотрубок 4–21 нм. Для последующего нанесения слоя МУНТ на поверхность титановой фольги на первом этапе приготавливалась суспензия посредством диспергирования нанотрубок в изопропиловом спирте. Для этого 5 мг порошка МУНТ в 15 мл спирта обрабатывались в ультразвуковой ванне Jeken Ultrasonic Cleaner (model PS-06A) в течение 5 h. Нанесение слоя

МУНТ на нагретую до 70°C титановую подложку (фольгу толщиной $\sim 50 \mu\text{m}$) выполнялось посредством распыления суспензии с использованием воздушного компрессора мощностью 10 W и производительностью 10 l/min. Толщина полученных слоев МУНТ составляла $\sim 1 \mu\text{m}$.

Ионно-пучковая обработка поверхности системы „МУНТ/Тi“ ионами гелия и аргона со средней энергией 20 keV проводилась в стационарном режиме, используя ионный имплантер „Композит“ в течение 10, 20 и 30 min. Ионный пучок формировался путем ионизации атомов гелия или аргона в разряде Пеннинга в скрещенных магнитном и электрическом полях. Средняя энергия ионного пучка подбиралась, исходя из планируемой толщины пленки МУНТ на Ti, которая рассчитывалась на основе анализа проективного пробега ионов гелия и аргона в слое МУНТ с использованием программного кода SRIM-2013 [23]. Флюенс пучка и степень дефектности пленки МУНТ на подложке варьировались в зависимости от длительности облучения.

Морфология и элементный состав компонентов системы „МУНТ/Тi“ до и после облучения исследовались методами РЭМ и ЭДА с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 6610-LV, оборудованного энергодисперсионным спектрометром Inca-XAct.

Для количественной оценки силы адгезии слоев МУНТ к титановой подложке и ее изменения в результате ионного облучения „МУНТ/Тi“ использовался контактный режим метода АСМ. Для этого определялась величина силы (F) прижатия зонда к поверхности слоя МУНТ, необходимая для отделения слоя от подложки при постепенном увеличении силы нагружения от 0.3 до $40 \mu\text{N}$ с шагом нагружения в $0.2 \mu\text{N}$. Среднее значение силы адгезии высчитывалось путем измерения в ~ 100 различных областях на поверхности образца, расположенных не менее чем на $15\text{--}30 \mu\text{m}$ друг от друга. Измерения проводились с использованием атомно-силового микроскопа MFP-3D (Asylum Research) и кантилеверов марки HA_HR (TipsNano), имеющих коэффициент жесткости $k \sim 34 \text{ N/m}$.

Выяснение природы увеличения адгезии слоев МУНТ к титану в результате ионного облучения „МУНТ/Тi“ и детальная характеристика механизма этого явления были выполнены на основе результатов анализа формы фотоэлектронных $\text{C}1s$ -, $\text{O}1s$ - и $\text{Ti}2p$ -спектров и энергий связи их компонентов для исходной и облученных систем „МУНТ/Тi“. Измеренные фотоэлектронные (ФЭ) спектры были использованы также для получения дополнительной информации об элементном составе изучаемых систем. Все измерения были проведены с использованием лабораторного электронного спектрометра ESCALab 250 Xi и монохроматизированного $\text{AlK}\alpha$ -излучения ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Обзорные и основные ($\text{C}1s$ -, $\text{O}1s$ - и $\text{Ti}2p$) ФЭ спектры регистрировались при энергии пропускания анализатора 50 и 20 eV соответственно. Калибровка шкалы энергий связи проводилась с использованием фольги из чистого золота, для которой

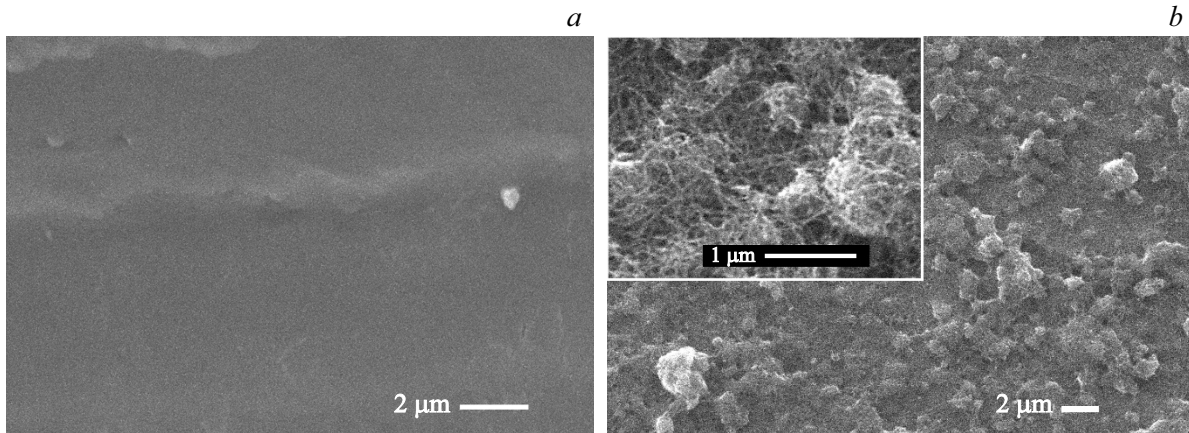


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности Тi-подложки (а) и поверхностного слоя системы „МУНТ/Тi“ (b) до облучения.

определялись энергетическое положение $Au4f_{7/2}$ -ФЭ линии и уровня Ферми. Детальный анализ остовных ФЭ спектров был выполнен с помощью аппроксимации спектров набором отдельных компонентов, используя программный код Casa XPS 2.3.16 [24].

2. Результаты и их обсуждение

2.1. РЭМ

На рис. 1 приведены РЭМ изображения титановой подложки до и после нанесения на нее слоя МУНТ. Сравнение РЭМ изображений на рис. 1 позволяет заключить, что на поверхности титановой подложки формируется непрерывный слой МУНТ со средним внешним диаметром нанотрубок до 20 nm. Нанотрубки в слое располагаются преимущественно параллельно подложке, образуют множество пересечений и накладываются друг на друга. На поверхности слоя наблюдаются отдельные, не имеющие четких границ агломераты МУНТ размером до 1–2 µm, образовавшиеся в процессе напыления слоя.

Облучение слоя МУНТ на титановой подложке ионами гелия и аргона проводилось при различной длительности воздействия (рис. 2). В результате 10 min облучения на поверхности слоя наблюдается формирование более четких границ агломератов за счет пустот округлой формы (рис. 2, а, d), образование которых, вероятно, связано с частичным разрушением нанотрубок под воздействием высокоэнергетических ионов. При этом особый различий между типом используемых ионов (гелий или аргон) для данного времени облучения практически нет. С ростом длительности облучения для обоих типов используемых ионов происходит увеличение количества пустот между нанотрубками и их размеров до ~ 500–800 nm (рис. 2, b, c, e, f). На увеличенных РЭМ изображениях слоя МУНТ (вставки на рис. 2, b, c, e, f) видны признаки сплавления МУНТ между собой. При этом в случае использования ионов аргона данные изменения выражены сильнее, что можно связать с большей

массой данного типа ионов по сравнению с ионами гелия и, как следствие, образованием преимущественно протяженных структурных дефектов в стенках МУНТ. Таким образом, в результате облучения пучком ионов гелия и аргона наблюдаются выраженные морфологические изменения поверхностных слоев МУНТ.

2.2. ЭДА

Данные элементного анализа, полученные методом ЭДА с усреднением для каждого образца по нескольким точкам, приведены в табл. 1. Хорошо видно, что для обоих типов используемых ионов с увеличением времени ионно-пучковой обработки поверхности МУНТ наблюдается рост концентрации титана и уменьшение концентрации углерода в зондируемой области образцов. Этот результат связан, по-видимому, с уменьшением толщины и плотности слоя МУНТ в процессе ионного облучения.

2.3. АСМ

Количественная оценка степени межфазной адгезии поверхностного слоя МУНТ к титановой подложке проводилась методом АСМ в контактном режиме. Поверхность слоя МУНТ сканировалась со скоростью 50 µm/s и силой прижатия в диапазоне 0.3–40 µN, которая при каждом последующем сканировании увеличивалась с шагом 0.2 µN. При этом нарушение целостности слоя МУНТ на титановой подложке оценивалась визуально по отражению света от Тi-поверхности с помощью встроенной оптической камеры с увеличением ×400. Сила адгезии (F , [µN]) определялась по сигналу лазерно-оптической консольной системы (DFL , [V]) как $F = k\Delta z DFL$, где k — жесткость пружины кантилевера, а Δz — угол экспериментальной кривой сила–расстояние, [nm/V].

Как видно на рис. 3, а–d, обработка ионами гелия в течение 10 min не приводит к изменению значения F ,

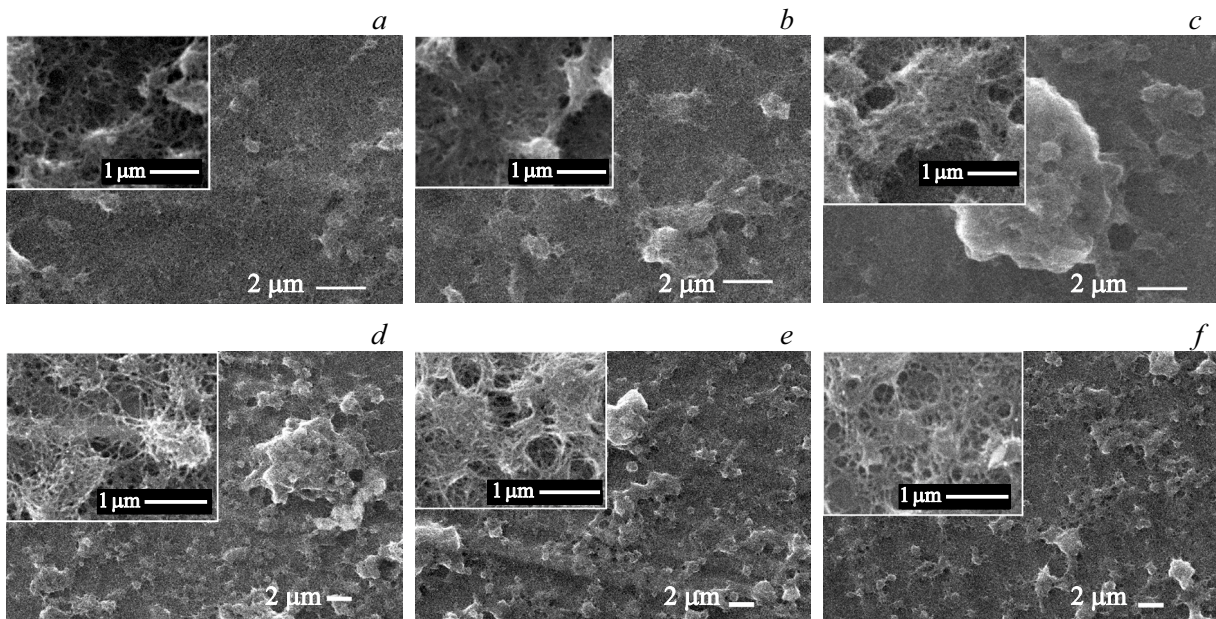


Рис. 2. РЭМ изображения поверхностного слоя системы „МУНТ/Тi“ после 10 (a), 20 (b) и 30 min (c) облучения ионами гелия и 10 (d), 20 (e) и 30 min (f) облучения ионами аргона.

Таблица 1. Количественный элементный состав по данным ЭДА для системы „МУНТ/Тi“ до и после ее облучения ионами гелия и аргона

Образец	Концентрация, at. %					
	He ⁺			Ar ⁺		
	[C]	[O]	[Ti]	[C]	[O]	[Ti]
МУНТ/Тi до облучения	40.8	5.3	54.0	40.8	5.3	54.0
МУНТ/Тi, 10 min облучения	35.7	4.2	60.1	37.1	3.6	59.3
МУНТ/Тi, 20 min облучения	29.7	7.4	62.9	31.6	5.5	62.9
МУНТ/Тi, 30 min облучения	25.7	5.4	68.9	20.9	7.4	71.7

тогда как после 20 и 30 min облучения наблюдается рост силы адгезии. В случае использования ионов аргона для всех режимов облучения наблюдается повышение значения силы адгезии относительно исходной системы „МУНТ/Тi“ (рис. 3, e–g). Однако следует заметить, что при облучении ионами аргона максимальное значение F обнаружено для 10 min и составляет $31.8 \mu\text{N}$, в то время как при использовании ионов гелия данный параметр имеет максимальное значение $18.3 \mu\text{N}$ для 20 min. Таким образом, очевидно, что оба параметра (масса иона и время облучения) влияют на значение силы адгезии. При этом длительность ионной обработки в целом влияет на концентрацию дефектов, образуемых в системе „МУНТ/Тi“ в процессе ее облучения высокоэнергетическими ионами, тогда как тип(масса) иона влияет на характер образующихся структурных дефектов (точечные

или протяженные). Следовательно, увеличение времени обработки при использовании ионов гелия способствует повышению концентрации преимущественно точечных структурных дефектов на интерфейсе „МУНТ/Тi“ и, по-видимому, оказывает положительное влияние на адгезионную прочность слоя МУНТ к титановой подложке. В случае облучения ионами аргона за счет образования протяженных структурных дефектов на интерфейсе „МУНТ/Тi“ данный эффект уже наблюдается при 10 min обработки.

2.4. РФЭС

Детальный анализ остовных $\text{C}1s$ -, $\text{O}1s$ - и $\text{Ti}2p$ -ФЭ спектров систем „МУНТ/Тi“, измеренных до и после облучения пучком ионов гелия и аргона, позволяет получить наиболее полную информацию о природе увеличения межфазной адгезии в этих системах в результате облучения. В виду того что метод РФЭС является поверхностно чувствительным и в условиях нашего эксперимента зондирует образец лишь на глубину порядка 3–5 nm, все ФЭ измерения были проведены в областях на поверхности образцов, которые содержали помимо сигнала от углерода и кислорода также сигнал от титановой подложки, что позволило изучать интерфейс „МУНТ/Тi“.

На рис. 4 приведены $\text{C}1s$ -ФЭ спектры „МУНТ/Тi“ до и после ионной обработки. В спектре образца до облучения (рис. 4, a) присутствуют пять компонент, которые соответствуют графитоподобному sp^2 -углероду $\text{C}=\text{C}$ ($\sim 284.6 \text{ eV}$, C1), sp^3 -углероду $\text{C}-\text{C}$ в алмазе и/или углероду, находящемуся вблизи функциональных кислородсодержащих групп $[\text{C}^*-\text{C}(\text{O})]$ ($\sim 285.5 \text{ eV}$, C2),

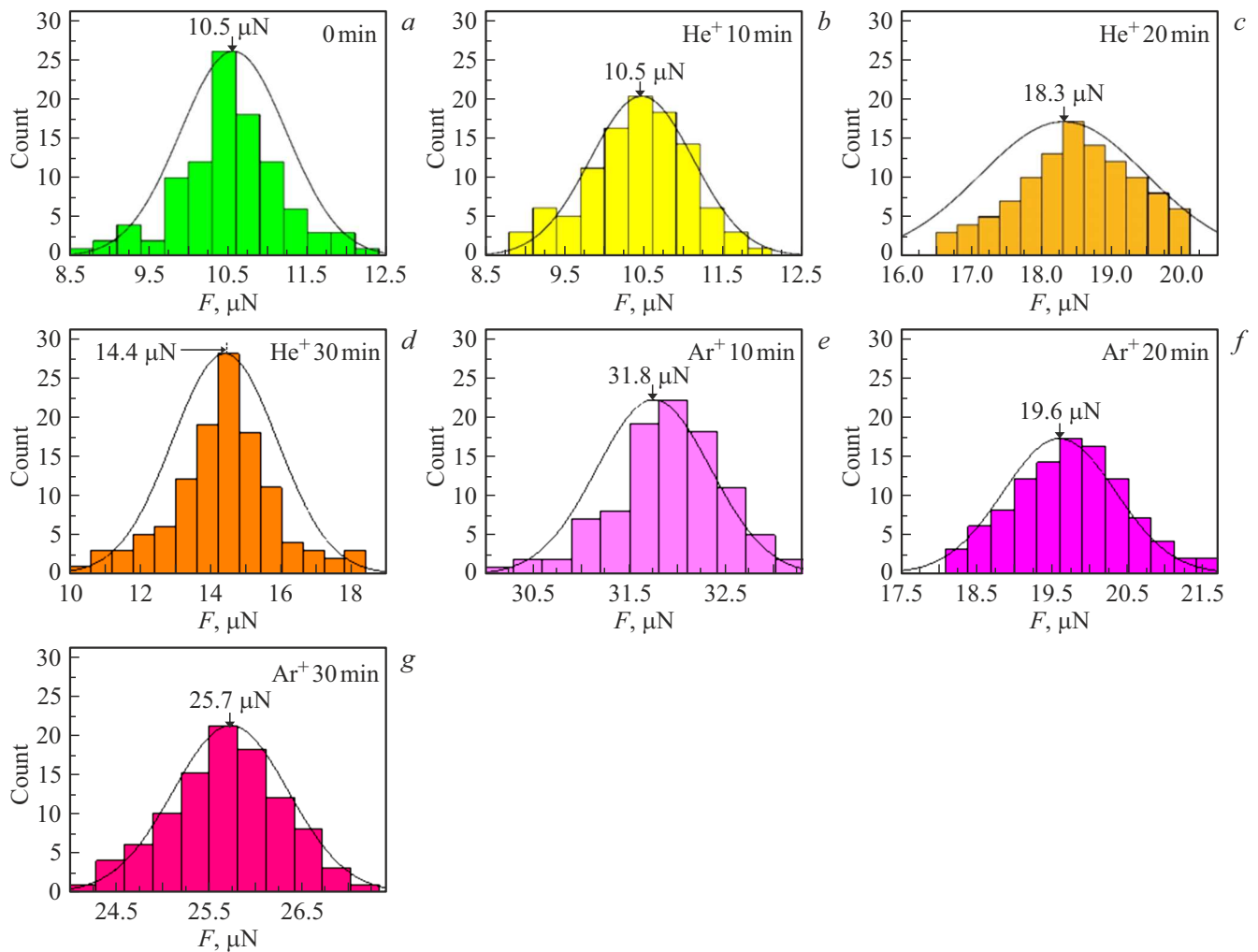


Рис. 3. Гистограммы распределения значений силы адгезии слоя МУНТ к титановой подложке (а) до и после облучения системы „МУНТ/Тi“ ионами гелия и аргона в течение 10 (b,e), 20 (c,f) и 30 min (d,g).

углероду в составе групп C–O (~ 286.4 eV, C3) и C=O (~ 287.5 eV, C4), а также углероду в составе COOH-кислородсодержащих групп (~ 289 eV, C5) [25–27]. Высокоэнергетический максимум *sh* (~ 291 eV) представляет спутник, который типичен для РФЭС спектров атомов sp^2 -углерода в системах с высокой степенью графитизации и связан с $\pi \rightarrow \pi^*$ *shake-up*-процессом, происходящим одновременно с C1s-фотоионизацией [25].

На рис. 4 хорошо видно, что в результате облучения происходят существенные изменения в форме C1s-ФЭ спектра: увеличение его ширины на полувысоте (FWHM) от 0.7 до 1.45 eV (для ионов He⁺) и от 0.7 до 1.71 eV (для ионов Ar⁺), перераспределение относительных интенсивностей его компонентов и исчезновение *shake-up* спутника. Все это свидетельствует об изменении в системе числа атомов углерода в различном химическом состоянии, возможном формировании дополнительных химических связей между атомами углерода МУНТ и другими атомами системы, а также значительном дефектообразовании в графитоподобных

стенках нанотрубок. Детальное сравнение этих спектров (рис. 4, b–d) показывает, что изменение FWHM для C1s-спектров, облученных МУНТ/Тi, обусловлено перераспределением относительных интенсивностей компонента C1 (sp^2 -углерод) и компонентов C2, C3, C4 и C5, которые относятся к атомам углерода, взаимодействующим с атомами кислорода. Эти изменения в C1s-ФЭ спектрах облученных систем указывают на то, что внешние стенки МУНТ в результате ионного облучения претерпевают существенные структурные нарушения, которые приводят к повышению степени дефектности стенок и закреплению в местах образовавшихся дефектов кислородсодержащих функциональных групп. При этом для обоих типов используемых ионов увеличение времени облучения ионным пучком от 10 до 30 min сопровождается интенсификацией образования структурных дефектов и окисливания внешних стенок МУНТ. Важно отметить, что во всех C1s-ФЭ спектрах образцов, облученных ионами гелия, отсутствует компонент при энергии связи ~ 282.2 eV, отвечающий

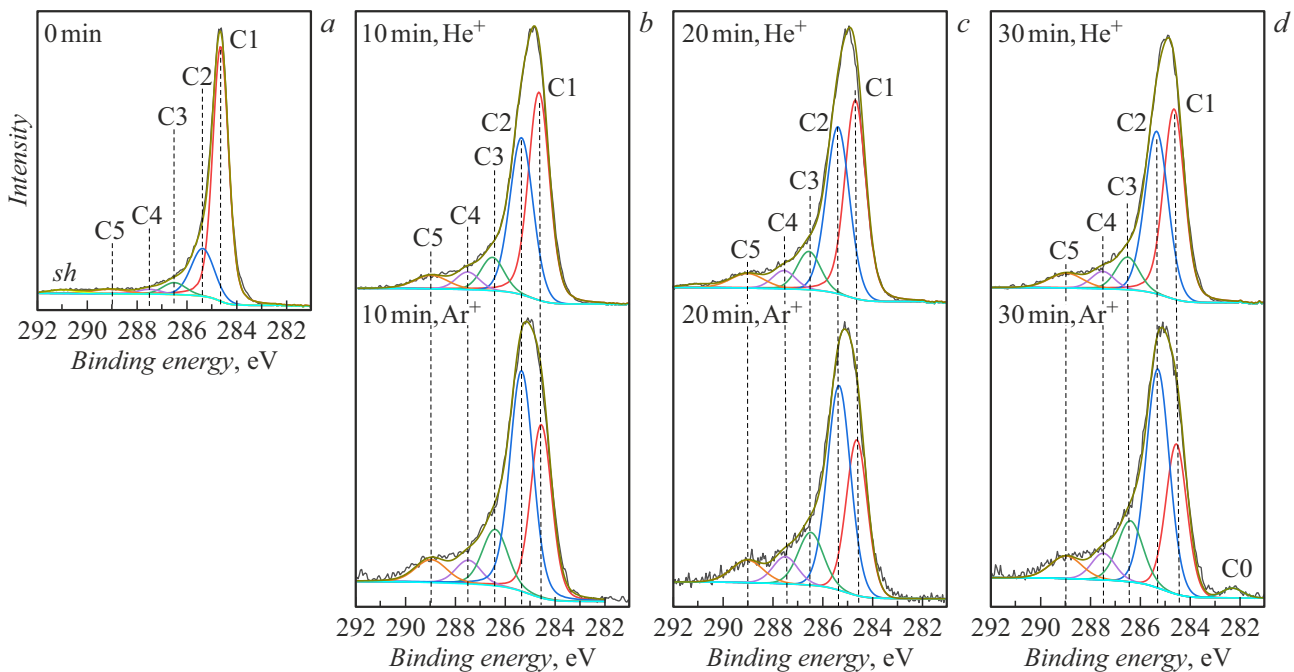


Рис. 4. C1s-ФЭ спектры поверхностного слоя образцов „МУНТ/Тi“: до облучения (a) и после 10 (b), 20 (c) и 30 min (d) облучения ионами гелия и аргона.

энергии связи C1s-электронов в карбиде титана [28]. В случае же облучения МУНТ/Тi ионами аргона данный компонент, обозначенный C0 на рис. 4, d, появляется в C1s-ФЭ спектре образца после 30 min воздействия, что указывает на возможность образования прямых C–Ti-связей между МУНТ и Ti-подложкой.

На рис. 5 приведены Ti2p_{1/2,3/2}-ФЭ спектры системы „МУНТ/Тi“, измеренные до и после ионной обработки. В дальнейшем будем рассматривать только наиболее интенсивный Ti2p_{3/2}-спектр. В этом спектре системы „МУНТ/Тi“ до и после облучения наблюдаются три компонента, соответствующие металлическому титану (~ 454.2 eV, Ti1) и окисленным состояниям титана TiO_{1-x} и Ti_{2-x} (~ 456.4 eV, Ti2), а также TiO₂ (~ 458.4 eV, Ti3) [29–31]. Следует отметить, что ФЭ линии оксидов TiO_{1-x} и TiO_{2-x} в нашем предыдущем исследовании [8] рассматривались в виде отдельных компонентов, однако из-за сложностей аппроксимации в настоящей работе они были объединены в один компонент.

Из этих данных очевидно, что на поверхности титановой подложки во всех образцах доминируют оксидные соединения атомов титана с различной степенью окисления при сохранении определенной доли Ti⁰ атомов. При этом в рассматриваемых спектрах образцов по мере увеличения времени облучения наблюдается уменьшение относительной интенсивности „металлического“ компонента Ti1 и возрастание интенсивности „диоксидного“ компонента Ti3. Такие изменения могут быть связаны с дополнительным окислением атомов титана в процессе ионно-пучковой обработки. Необходимо

подчеркнуть, что в Ti2p_{3/2}- и C1s-ФЭ спектрах облученных образцов ионами гелия (10, 20, 30 min) и аргона (10 и 20 min) отсутствуют компоненты при энергиях связи ~ 455.4 и ~ 282.1 eV, связанные соответственно с атомами Ti и C в карбидах титана [28]. Это наблюдение позволяет утверждать, что прямое химическое связывание между атомами углерода и титана отсутствует в данных системах „МУНТ/Тi“. Следовательно, обнаруженное повышение адгезии при облучении „МУНТ/Тi“ ионами гелия и аргона, для указанных выше режимов, не может происходить за счет формирования химических связей непосредственно между атомами титановой подложки и атомами углерода в слое МУНТ. Исключение составляет лишь образец, облученный ионами аргона в течение 30 min. Для него в Ti2p_{3/2}-спектре наблюдается компонент Ti4 в области энергий связи 455–457 eV, характерной для энергий Ti2p_{3/2}-уровней в карбидах титана. Вполне вероятно, что это наблюдение отражает наличие прямого химического связывания между атомами углерода и титана в изучаемой системе (рис. 5, d). Возможно, именно поэтому значение силы межфазной адгезии для данного режима облучения Ar⁺ ионами несколько выше, чем при облучении в течение 20 min (рис. 3, f, g).

В O1s-ФЭ спектре необлученной системы „МУНТ/Тi“ (рис. 6, a) можно выделить три компонента, которые соответствуют атомам кислорода в TiO₂ (~ 530.6 eV, O1), а также в кислородсодержащих углеродных группах с двойной и одинарной химической связью между атомами углерода и кислорода: C=O (~ 532.1 eV, O2) и C–O (~ 533.1 eV, O3) [29,30]. Результаты трехкомпонентной аппроксимации O1s-ФЭ спектров для систе-

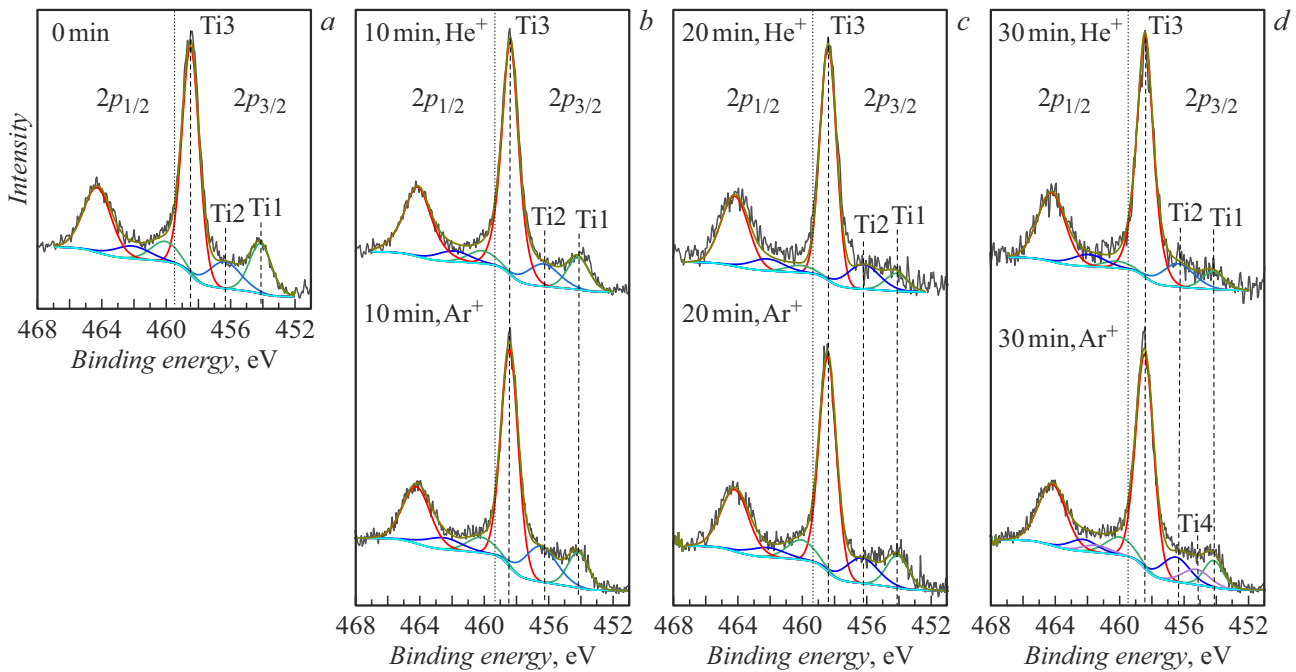


Рис. 5. Ti $2p_{1/2,3/2}$ -ФЭ спектры поверхностного слоя образцов „МУНТ/Тi“: до облучения (a) и после 10 (b), 20 (c) и 30 min (d) облучения ионами гелия и аргона.

Таблица 2. Результаты трехкомпонентной аппроксимации распределения интенсивности в O1s-ФЭ спектрах и оценки содержания различных кислородсодержащих компонентов для системы „МУНТ/Тi“ до и после облучения

Образец	Относительная интенсивность компонента, %			Содержание, at. %			
	O1	O2	O3	O _{tot}	O1	O2	O3
МУНТ/Тi до облучения	70.4	24.5	5.1	26.12	18.36	6.43	1.33
МУНТ/Тi, 10 min облучения He ⁺	42.7	43.3	14.0	20.65	8.82	8.94	2.89
МУНТ/Тi, 20 min облучения He ⁺	35.3	43.3	21.4	18.74	6.62	8.11	4.01
МУНТ/Тi, 30 min облучения He ⁺	29.4	49.7	20.9	16.45	4.83	8.17	3.45
МУНТ/Тi, 10 min облучения Ar ⁺	48.4	32.0	19.6	23.99	11.61	7.67	4.71
МУНТ/Тi, 20 min облучения Ar ⁺	51.0	29.3	19.7	22.03	11.23	6.45	4.35
МУНТ/Тi, 30 min облучения Ar ⁺	59.0	25.7	15.3	27.02	15.95	6.94	4.13

мы „МУНТ/Тi“ до и после облучения представлены в табл. 2.

Облучение ионами гелия МУНТ на титановой подложке в течение 10 min приводит к изменению формы и уширению O1s-ФЭ спектра. Оба эффекта обусловлены увеличением интенсивностей компонентов O2 и O3, которые соответствуют кислороду в соединениях углерода с одинарной и двойной химической связью. После 20 и 30 min обработки „МУНТ/Тi“ ионным пучком наблюдается дальнейший рост относительных интенсивностей компонентов O2 и O3. В случае облучения „МУНТ/Тi“ ионами аргона форма O1s-ФЭ спектров несколько отличается от формы спектров образцов,

обработанных He⁺ ионами, за счет более низкой относительной интенсивности компонента O2. Этот результат, по-видимому, указывает на то, что в процессе облучения Ar⁺ ионами двойных химических C=O-связей образуется значительно меньше. При этом O1s-ФЭ спектры образцов после 10 и 20 min обработки ионами аргона практически не отличаются, тогда как в спектре образца после 30 min наблюдается видимое снижение относительной интенсивности компонентов O2 и O3 (табл. 2). Возможной причиной немоного изменения относительной интенсивности O2 и O3 может быть ионно-стимулированное формирование и разрушение C–O-групп, локализованных на структурных дефектах на по-

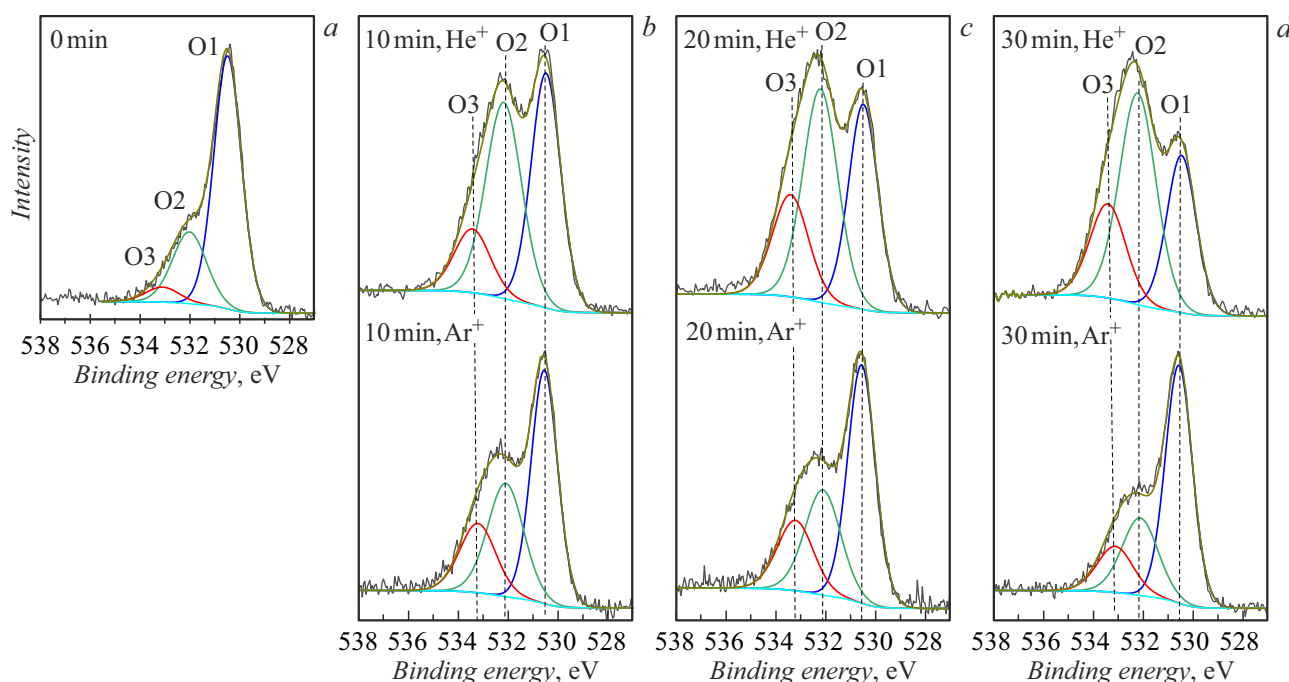


Рис. 6. O1s-ФЭ спектры поверхностного слоя образцов „МУНТ/Тi“: до облучения (a) и после 10 (b), 20 (c) и 30 min (d) облучения ионами гелия и аргона.

верхности углеродных нанотрубок, количество которых возрастает с увеличением времени облучения. Изменение количества этих С–О-групп наблюдалось ранее в C1s-ФЭ спектрах облученных образцов (рис. 4).

К настоящему времени известно, что в процессе приготовления композитов на основе углеродного наноматериала (графена или МУНТ) происходит химическое сцепление между ним и металлоксидными частицами TiO_x , SnO_x или CuO , осаждаемыми на поверхность углеродного наноматериала [26,32–37]. Это явление обусловлено формированием прямых химических С–М [35–37] связей или С–О–М-связей в результате присоединения атомов металла М к группам С–О, которые появляются на поверхности углеродного материала на структурных дефектах в результате ионной бомбардировки в кислородсодержащей атмосфере [8,26]. В нашем случае совместный анализ C1s- и Ti2p-ФЭ спектров показал, что прямые С–Ti-связи образуются только после 30 min облучения ионами аргона, а для остальных режимов они не формируются. Следовательно, для режимов обработки ионами гелия (10, 20, 30 min) и аргона (10 и 20 min) более вероятным является формирование С–О–Ti-химических связей. Вместе с тем энергетическое положение компонента, отвечающего этим связям в O1s-ФЭ-спектре, совпадает с положением компонента O2, соответствующего O1s-ФЭ линии С=О-групп на поверхности углеродного материала, что существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных спектров [32]. Поэтому воспользуемся информацией о содержании С–О-групп, полученной путем учета доли компонента O3 относительно общего содержания кис-

лорода, определенного из обзорного спектра (данные спектры не представлены), для конкретного образца (табл. 2). Хорошо видно (табл. 2), что его концентрация значительно изменяется при переходе от исходной системы „МУНТ/Тi“ к облученным. При этом максимальное содержание данных групп обнаруживается после облучения ионным пучком гелия в течение 20 и 30 min и для всех режимов облучения ионами аргона, что коррелирует с изменением величин межфазной адгезии системы МУНТ/Тi, полученных из данных АСМ (рис. 3). Эти результаты позволяют заключить, что при облучении „МУНТ/Тi“ ионами гелия и аргона на интерфейсе происходит образование химических С–О–Ti-связей, которые приводят к увеличению адгезии МУНТ к Ti. Следует подчеркнуть, что образование указанных связей реализуется с участием функциональных С–О-групп, которые формируются на структурных дефектах, возникающих при ионной бомбардировке на поверхности МУНТ. При этом в случае облучения ионами аргона в течение 30 min резкое повышение значения силы межфазной адгезии объясняется дополнительным образованием прямых Ti–С-связей между МУНТ и титановой подложкой.

Заключение

Проведенное в работе комплексное исследование слоев МУНТ, нанесенных на титановую подложку, показало существенные изменения в морфологии и химическом составе образцов в результате их обработки ионами

гелия и аргона. Установлено, что ионное облучение системы „МУНТ/Ti“ приводит к сплавлению отдельных нанотрубок, образованию пустот в ходе их частичного разрушения и, как следствие, уменьшению плотности слоя МУНТ, что подтверждается данными РЭМ, ЭДА, АСМ и РФЭС. При этом увеличение времени облучения ионным пучком от 10 до 30 min ведет к интенсификации данных процессов.

Выполнена количественная оценка силы межфазной адгезии МУНТ к Ti в зависимости от вида используемых ионов и времени воздействия ионного пучка. Показано, что наибольшее значение силы межфазной адгезии, составляющей $31.8 \mu\text{N}$, достигается при облучении системы „МУНТ/Ti“ ионами аргона в течение 10 min, что в три раза выше, чем в случае необработанного образца. Этот результат объясняется образованием С–О–Ti-связей с участием титана и функциональных кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ, которые формируются вблизи точечных и протяженных структурных дефектов из остаточной атмосферы ионного имплантера под воздействием ионного пучка. При этом только в случае облучения системы „МУНТ/Ti“ ионами аргона в течение 30 min наблюдается непосредственное связывание между атомами титана и углерода, которое, по всей видимости, обеспечивает дополнительное увеличение силы межфазной адгезии.

Полученный результат позволит подойти к решению проблемы по улучшению межфазной адгезии на границе „МУНТ–токосъемная подложка“ без использования биндера, что обеспечит разработку новых высокоэффективных электродных материалов на основе углеродных нанотрубок и электропроводящих полимеров для электрохимических применений (литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов).

Благодарности

В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН и Научного парка СПбГУ (ресурсный центр „Физические методы исследования поверхности“).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-72-10029.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yu.A. Polozhentseva, M.V. Novozhilova, V.A. Bykov, M.P. Karushev. *Tech. Phys. Lett.*, **46** (9), 913 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020090278
- [2] M.E. Kompan, V.G. Malyshkin, V.P. Kuznetsov, V.A. Krivchenko. *Tech. Phys. Lett.*, **43** (2), 177 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017020067
- [3] R. Amin, P. Ramesh Kumar, I. Belharouak. *Carbon Nanotubes — Redefining the World of Electronics* (2021).
- [4] H. Kim, J.Y. Cheong, B. Hwang. *J. Natural Fibers*, **20** (2), (2023).
- [5] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, S. Passerini. *Energy Environ. Sci.*, **11** (11), 3096 (2018). DOI: 10.1039/C8EE00640G
- [6] A.S. Istomina, O.V. Bushkova. *Electrochem. Energetics*, **20** (3), 115 (2020). DOI: 10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131
- [7] S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, E.G. Tolstopyatova, V.V. Kondratiev. *Energies (Basel)*, **13** (9), 2163 (2020). DOI: 10.3390/en13092163
- [8] Е.В. Князев, П.М. Корусенко, Р.В. Макушенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворожнюк, К.Е. Ивлев, Д.В. Сивков, О.В. Петрова, А.С. Виноградов. *Письма в ЖТФ*, **50** (9), 6 (2024).
- [9] H.-C. Su, C.-H. Chen, Y.-C. Chen, D.-J. Yao, H. Chen, Y.-C. Chang, T.-R. Yew. *Carbon NY.*, **48** (3), 805 (2010). DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.032
- [10] A. Santidrián, O. Sanahuja, B. Villacampa, J.L. Diez, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Muñoz, A. Ansón-Casaos. *ACS Omega*, **4** (2), 2804 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.8b03475
- [11] I. Lahiri, D. Lahiri, S. Jin, A. Agarwal, W. Choi. *ACS Nano*, **5** (2), 780 (2011). DOI: 10.1021/nn102900z
- [12] S.W. Lee, K.K. Kim, Y. Cui, S.C. Lim, Y.W. Cho, S.M. Kim, Y.H. Lee. *Nano*, **05** (03), 133 (2010). DOI: 10.1142/S1793292010002025
- [13] M. Ishikawa, R. Harada, N. Sasaki, K. Miura. *Phys. Rev. B*, **80** (19), 193406 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.193406
- [14] A. Bouhamed, A.M. Kia, S. Naifar, V. Dzhagan, C. Müller, D.R.T. Zahn, S. Choura, O. Kanoun. *Appl. Surf. Sci.*, **422**, 420 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.177
- [15] R.E. Marrero Rosa, D.J. Corr, H.D. Espinosa, S.P. Shah. *Cem. Concr. Compos.*, **138**, 104953 (2023). DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.104953
- [16] C.W. Jang, Y.T. Byun, D.H. Woo, S. Lee, Y.M. Jhon. *J. Korean Phys. Society*, **61** (12), 2096 (2012). DOI: 10.3938/jkps.61.2096
- [17] S.C. Lim, H.K. Choi, H.J. Jeong, Y. Il Song, G.Y. Kim, K.T. Jung, Y.H. Lee. *Carbon NY.*, **44** (13), 2809 (2006). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.030
- [18] O.A. Ageev, Yu.F. Blinov, M.V. Il'ina, O.I. Il'in, V.A. Smirnov, O.G. Tsukanova. *Phys. Solid State*, **58** (2), 309 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416020037
- [19] O.I. Il'in, M.V. Il'ina, N.N. Rudyk, A.A. Fedotov. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **443** (1), 012009 (2018). DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012009
- [20] M.C. Strus, L. Zalamea, A. Raman, R.B. Pipes, C.V. Nguyen, E.A. Stach. *Nano Lett.*, **8** (2), 544 (2008). DOI: 10.1021/nl0728118
- [21] P.M. Korusenko, E.V. Knyazev, O.V. Petrova, D.V. Sokolov, S.N. Povoroznyuk, K.E. Ivlev, K.A. Bakina, V.A. Gaas, A.S. Vinogradov. *Nanomaterials*, **14** (8), (2024). DOI: 10.3390/nano14080699
- [22] D.V. Krasnikov, A.N. Shmakov, V.L. Kuznetsov, A.V. Ishchenko. *J. Structural Chem.*, **57** (7), 1436 (2016). DOI: 10.1134/S0022476616070192

- [23] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **268** (11–12), 1818 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [24] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis. Appl. Surf. Sci. Adv., **5**, 100112:1 (2021). DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100112
- [25] P. Korusenko, K. Kharisova, E. Knyazev, O. Levin, A. Vinogradov, E. Alekseeva. Appl. Sci., **13** (19), 11057:1 (2023). DOI: 10.3390/app131911057
- [26] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, V.A. Sachkov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk. J. Phys. Chem. Sol., **169**, 110831 (2022). DOI: 10.1016/j.jpss.2022.110831
- [27] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, A.A. Iurchenkova, E.O. Fedorovskaya, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, D.A. Smirnov, A.S. Vinogradov. Nanomaterials, **11** (9), 2163 (2021). DOI: 10.3390/nano11092163
- [28] H. Belhadj, I. Moulefera, L. Sabantina, A. Benyoucef. Fibers, **10** (5), 46 (2022). DOI: 10.3390/fib10050046
- [29] M. Ivanovskaya, E. Ovodok, D. Kotsikau, I. Azarko, M. Micusik, M. Omastova, V. Golovanov. RSC Adv., **10** (43), 25602 (2020). DOI: 10.1039/D0RA02959A
- [30] J.O. Olowoyo, M. Kumar, S.L. Jain, J.O. Babalola, A.V. Vorontsov, U. Kumar. J. Phys. Chem. C., **123** (1), 367 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07894
- [31] Y. Eda, T. Manaka, T. Hanawa, P. Chen, M. Ashida, K. Noda. Surf. Interface Anal., **54** (8), 892 (2022). DOI: 10.1002/sia.7102
- [32] X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. ACS Appl. Mater. Interfaces, **6** (19), 17236 (2014). DOI: 10.1021/am505186a
- [33] D.V. Sivkov, O.V. Petrova, S.V. Nekipelov, A.S. Vinogradov, R.N. Skandakov, S.I. Isaenko, A.M. Ob'edkov, B.S. Kaverin, I.V. Vilkov, R.I. Korolev, V.N. Sivkov. Nanomaterials, **11** (11), 2993 (2021). DOI: 10.3390/nano11112993
- [34] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, S.-T. Chen. Environ Technol., **34** (17), 2513 (2013). DOI: 10.1080/09593330.2013.774058
- [35] A. Felten, I. Suarez-Martinez, X. Ke, G. Van Tendeloo, J. Ghijsen, J. Pireaux, W. Drube, C. Bittencourt, C.P. Ewels. Chem. Phys. Chem., **10** (11), 1799 (2009). DOI: 10.1002/cphc.200900193
- [36] S.A. Zikalala, M.B. Chabalala, N.N. Gumbi, N.J. Coville, B.B. Mamba, B.K. Mutuma, E.N. Nxumalo. RSC Adv., **11** (12), 6748 (2021). DOI: 10.1039/D0RA08191D
- [37] W. Ye, Q. Chi, H. Zhou, P. Gao. Int. J. Hydrogen Energy, **43** (41), 19164 (2018). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.166