

На правах рукописи



НЕСОВ Сергей Николаевич

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук

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

Официальные оппоненты: **Турищев Сергей Юрьевич**, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур;

Жидков Иван Сергеевич, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры электрофизики Физико-технологического института

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «02» февраля 2018 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (Зал Учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=273547>

Автореферат разослан « ___ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Композиты на основе массивов УНТ, декорированных слоями либо наночастицами оксидов олова ($\text{SnO}_x/\text{УНТ}$), являются перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров и анодов литий-ионных аккумуляторов [1*-2*]. Высокую чувствительность газовых сенсоров, повышенную емкость и циклическую стабильность анодов, полученных на базе композитов $\text{SnO}_x/\text{УНТ}$, исследователи связывают с синергетическими эффектами, возникающими при объединении свойств наноструктурированного оксида олова и матрицы углеродных трубок, которые обладают колоссальной удельной площадью поверхности, высокими механическими и электрофизическими характеристиками [3*].

Очевидно, что свойства формируемых композитов существенно зависят от химического состояния компонентов (оксида олова и матрицы МУНТ), а также структурно-морфологических особенностей, которые, в свою очередь, определяются методами синтеза композитного материала. Проблема формирования композитов, обладающих необходимой структурой и заданным набором физико-химических свойств тесно связана с задачами по исследованию физико-химических процессов, протекающих при синтезе, а также предварительной и последующей обработки формируемого материала. Важным также является получение детальной информации о взаимодействии внешней поверхности углеродных трубок с осажденным на неё металлооксидным компонентом, поскольку именно этим во многом определяются процессы транспорта зарядов, механические свойства и другие характеристики композитов [4*]. Наномасштабные размеры углеродных нанотрубок и оксида металла, распределенного по их поверхности в виде слоёв или отдельных кластеров, ограничивают круг методов экспериментального анализа структуры применяемых для исследования таких композитов. Для таких целей необходимо использовать комплекс неразрушающих поверхностно-чувствительных методов анализа, дающих информацию о химическом состоянии, электронной и атомной структуре вещества. Экспериментально исследовать кристаллическую структуру и химическое состояние компонентов композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, в том числе вблизи межфазных интерфейсов «оксид металла - УНТ», позволяет комбинация рентгеноэлектронных методов анализа, основанных на синхротронном излучении, таких как XANES и XPS, в сочетании с данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на наличие большого количества публикаций, посвященных формированию и исследованию композитов на основе УНТ и оксида олова, в литературе отсутствует систематизированное сравнительное исследование атомной и электронной структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных с использованием газофазных и ионно-плазменных методов осаждения оксида олова на поверхность МУНТ. Существующие работы, по термическому модифицированию структуры и состава композитов на основе оксидов олова и МУНТ, как правило, ограничены температурным пределом стабильности углеродных нанотрубок ($\sim 400^\circ\text{C}$). При этом фазовые переходы и рекристаллизационные процессы в оксидах металлов

зачастую протекают при более высоких температурах, что делает целесообразным анализ изменения структуры композитов в условиях вакуумных термических обработок. Имеются работы, показавшие высокую эффективность ионного облучения в качестве метода предварительной функционализации поверхности углеродных нанотрубок при формировании композитов $\text{MeO}_x/\text{МУНТ}$ [5*]. Однако вопросы взаимодействия оксидов металлов с внешней поверхностью МУНТ, в зависимости от структурного и химического состояния углерода в стенках углеродных нанотрубок, остаются недостаточно изученными.

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

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

Научная новизна. Впервые получены следующие научные результаты:

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

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

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

Методология и методы исследования. Композиты $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, формировались с использованием методов МР и CVD на массивах МУНТ, полученных на пластинах кремния с поверхностным термическим оксидом (SiO_2/Si). Для изменения структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ использовалось облучение ионами аргона. Рентгеноэлектронный анализ влияния режимов вакуумного отжига на структуру сформированных композитов проводился в одном цикле загрузки без контакта образцов с атмосферой. Для анализа структуры МУНТ и композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ использовались рентгеноэлектронные поверхностно-чувствительные методы XPS и XANES, реализованные с применением синхротронного излучения, ЭОС, а также методы электронной микроскопии: СЭМ, ПЭМ, EDX.

На защиту выносятся следующие результаты исследования:

1. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии показано, что формирование структурных дефектов и окисление углерода на внешних стенках МУНТ при получении композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом МР приводит к химическому взаимодействию нестехиометрических оксидов Sn(II) с функциональными кислородсодержащими группами.
2. Экспериментально установлено, что вакуумный отжиг композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом CVD, приводит к рекристаллизации дефектного диоксида олова с формированием низкодефектного нанокристаллического SnO_2 . В случае вакуумного отжига композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР, изменения структуры и состава обусловлены процессами

диспропорционирования и карботермического восстановления оксида олова с участием углеродных атомов МУНТ.

3. На основании данных рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что при получении композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD на МУНТ, предварительно облученных ионами аргона, взаимодействие дефектного оксида Sn(IV) с внешними стенками углеродных нанотрубок реализуется с участием гидроксильных и эпоксидных групп.

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

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

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

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

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, библиографического списка. Содержит 179 страниц, 53 рисунка, 19 таблиц, 203 библиографические ссылки на 24 страницах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Омского филиала ИФП СО РАН (с 01.01.2013 г. Омский научный центр СО РАН), научный проект II 6.2.2. «Исследования и разработка физико-химических основ создания наноструктурированных и нанокомпозитных

материалов, приборных структур для интегрированных микро- и наносенсоров. Исследование физических процессов в сенсорных гетероструктурах. Создание газовых микро- и наносенсоров на основе наноструктурированных материалов», ОНЦ СО РАН, научный проект П.8.2.6. «Исследование физических процессов в сенсорных гетероструктурах и создание селективных, интегрированных микро- и наносенсоров на основе новых функциональных наноматериалов и многослойных нанокомпозитов на слоях пористых сред» (2013-2016). Результаты исследований по теме диссертационной работы были использованы при выполнении научно-исследовательских проектов РФФИ № 12-08-00533-а (2012-2014), № 15-48-04134 р_сибирь_a (2015-2017), № 15-42-04308-р_сибирь_a (2015-2017).

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Проведен обзор работ, по исследованию атомной и электронной структуры наноструктурированного углерода (УНТ, графена и др.), а также оксидов олова различного состава, с применением методов XPS и XANES. Представлены работы, посвященные влиянию структурных дефектов на особенности взаимодействия наноструктурированного углерода с оксидами металлов. В заключительной части обзора рассмотрены подходы к исследованию композитных материалов на основе наноструктурированного углерода и оксидов металлов с применением рентгеноэлектронных методов. Обосновано соответствие методов и подходов исследования, поставленным в работе целям и задачам.

Во второй главе описана методика синтеза массивов МУНТ и формирования на их основе композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, с использованием методов МР и CVD. Формирование композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ с использованием метода CVD проводилось путем термического испарения кристаллогидратов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ с последующим осаждением паров на поверхность массивов МУНТ при температуре $\sim 330^\circ\text{C}$. Варьирование количества осаждаемого на поверхность МУНТ оксида олова осуществлялось путем использования различной массы испаряемой навески. При формировании композитов методом CVD использовались исходные массивы МУНТ, а также массивы МУНТ, предварительно облученные ионами аргона с энергией ~ 5 кэВ и дозой $\sim 10^{16}$ ион/см². При формировании композитов методом МР использовалось распыление мишени Sn (99,99 %) в плазме аргона с кислородом. Ток разряда составлял 100 мА, напряжение 500 В. Мощность тока, подаваемого на мишень ~ 50 Вт. Варьирование количества осаждаемого олова и его оксидов на поверхность массива МУНТ проводилось путём изменения времени процесса МР. Приведены характеристики аналитического оборудования станции RGBL (BESSY II), а также методики измерения и обработки спектров XPS и XANES. Представлены данные по режимам вакуумной термообработки композитов. Дана характеристика оборудования прочих используемых в работе методов анализа (ПЭМ, СЭМ, EDX, ЭОС).

В первом параграфе третьей главы приведены результаты анализа морфологии, структуры и состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методами CVD и МР при различных режимах синтеза. Анализ СЭМ и ПЭМ изображений композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученных методом CVD (Рисунок 1) показал, что оксид олова распределён на поверхности МУНТ в виде отдельных кластеров, которые первоначально формируются на наиболее дефектных участках поверхности МУНТ.

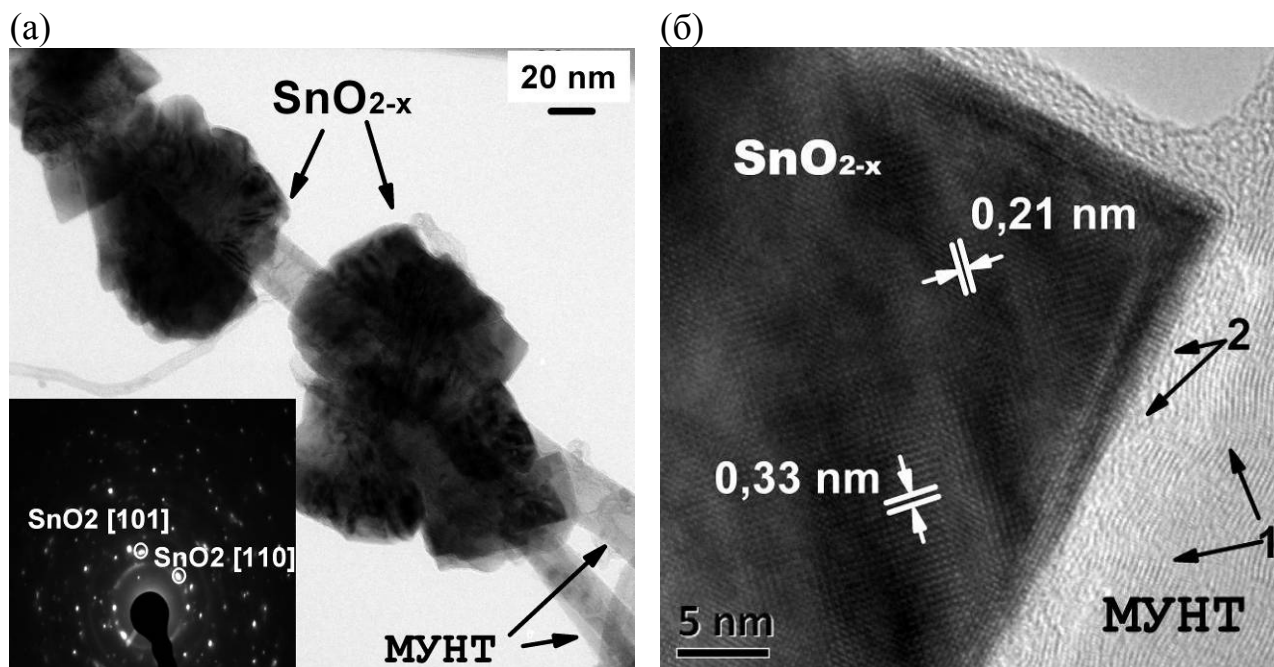


Рисунок 1 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом CVD (с картинкой микродифракции). Цифрами на Рисунке 1(б) обозначены: 1 – графитизированные стенки МУНТ, 2 – участки с локальными искажениями кристаллической структуры.

Увеличение времени синтеза приводит к росту и агломерации кластеров оксида олова. Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения и картин электронной микродифракции в совокупности с данными EDX и ЭОС показывает, что кластеры, состоят преимущественно из кристаллического SnO_2 с тетрагональной решёткой и небольшими включениями аморфного оксида олова. Кроме того, было установлено, что на границах контакта кристаллического SnO_2 с поверхностью углеродных нанотрубок наблюдаются локальные искажения структуры внешних слоёв МУНТ (Рисунок 1(б)), которые, по-видимому, возникают вследствие различия коэффициентов линейного термического расширения SnO_2 и МУНТ.

Анализ ПЭМ и СЭМ изображений показал, что в композитах $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированных методом МР, металлооксидный компонент распределяется по поверхности МУНТ в виде сплошного слоя, толщина которого ($h_{\text{эфф}}$) нелинейно увеличивается с увеличением времени синтеза (Рисунок. 2). Наличие широких гало на картинах микродифракции свидетельствует об аморфном состоянии оксида олова (Рисунок. 2(б)). На высокоразрешающих ПЭМ изображениях межфазных интерфейсов композита, сформированного методом МР (Рисунок 2(в)), наблюдается наличие контрастного слоя толщиной до ~ 2 нм, наличие

которого свидетельствует о значительном искажении структуры поверхностных слоёв МУНТ в процессе формирования композита, под воздействием осаждаемых частиц олова и его оксидов, а также ионов рабочего газа.

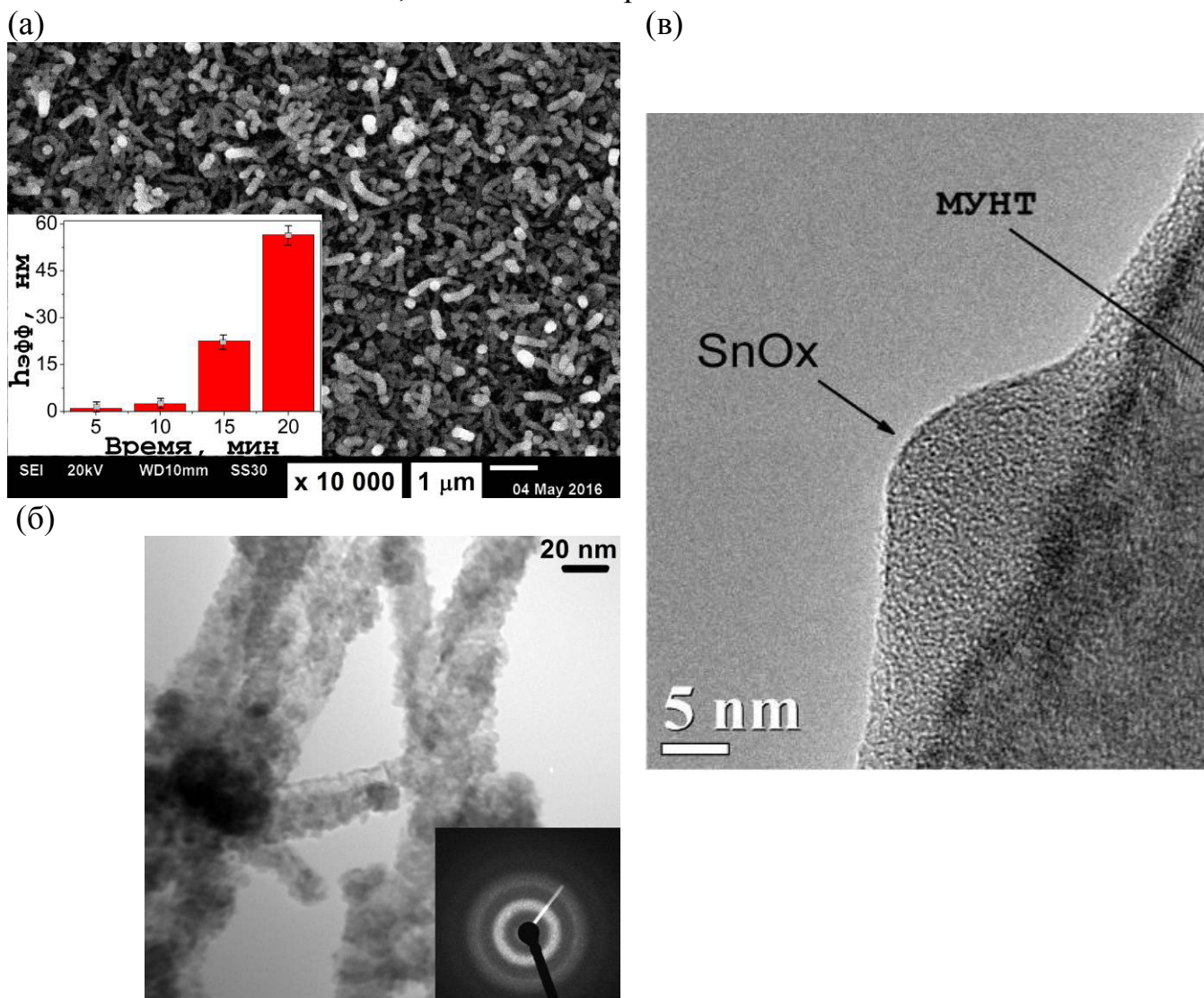


Рисунок 2 – (а) – СЭМ изображение композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученного методом МР (на вставке гистограмма изменения эффективной толщины слоя оксида олова от времени синтеза композита); (б) – ПЭМ изображение композита, сформированного методом МР (с картиной микродифракции); (в) – изображение границы «МУНТ – оксид олова» в композите, полученном методом МР.

ЭОС анализ элементного состава композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, полученных методом МР (глубина анализа ~ 3 нм), указывает на дефицит кислорода в слое оксида олова, и позволяет говорить о присутствии оксидов Sn(II) и металлического олова. При этом избыток кислорода в композитах, сформированных при различных режимах МР, по данным элементного EDX анализа (глубина анализа ~ 20 мкм), свидетельствует об окислении углерода в стенках МУНТ в процессе формирования композита.

Второй параграф третьей главы посвящен исследованию электронной и атомной, структуры композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ по данным XANES и XPS. Для анализа были выбраны композиты, с режимами формирования, позволяющими проводить анализ состояния углерода в стенках МУНТ вблизи межфазных

интерфейсов, которые отличались количеством осажденного оксида олова. Режим формирования композитов с меньшим содержанием оксида олова обозначен, как режим 1, с большим содержанием оксида олова – режим 2.

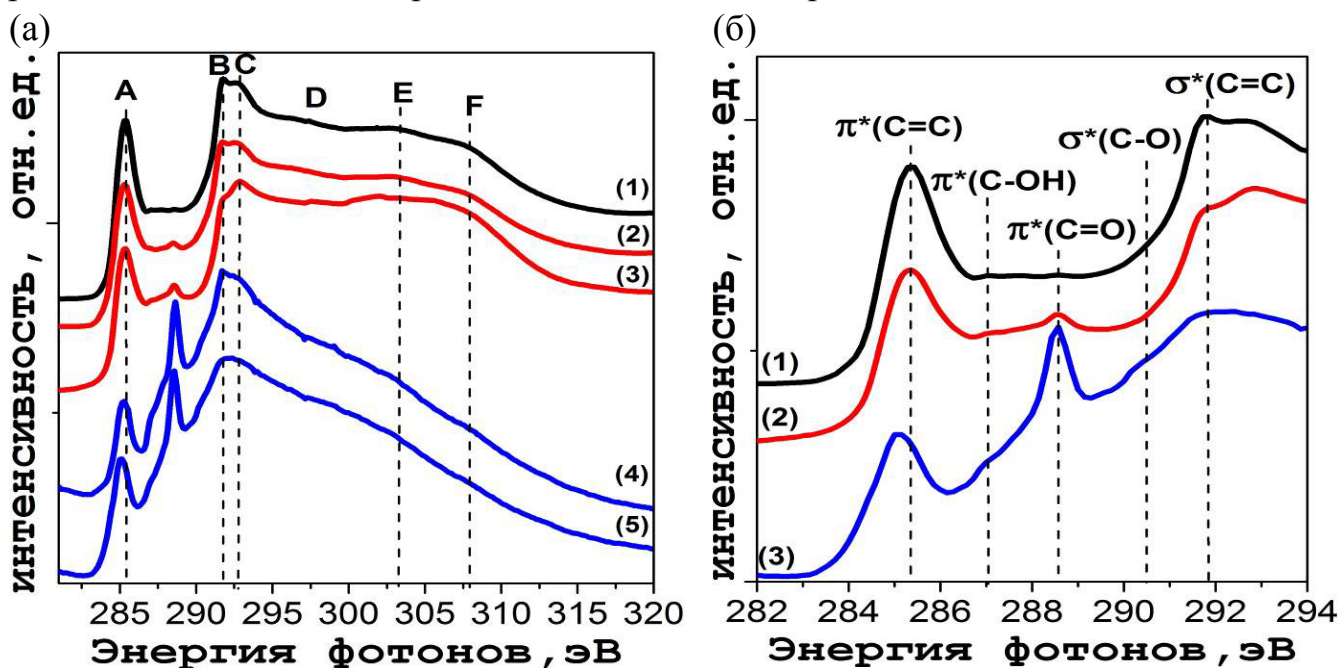


Рисунок 3 – (а) – XANES спектры С К-края: (1) – исходных МУНТ, (2) и (3) – композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методом CVD (режимы 1 и 2, соответственно); (4) и (5) – композитов SnO_x /МУНТ, сформированных методом МР (режимы 1 и 2, соответственно); (б) – подробные XANES спектры С К-края: (1) – исходных МУНТ, (2) – композита, полученного методом CVD, (3) – композита сформированного методом МР.

Форма XANES спектров С К-края композитов, сформированных методом CVD, свидетельствует о слабых изменениях структуры углерода в стенках МУНТ в процессе синтеза (Рисунок 3(а), кривые 2 и 3). Слабоинтенсивный максимум на энергии фотонов 288,7 эВ, свидетельствует об окислении стенок МУНТ с формированием небольшого количества карбоксильных и карбонильных групп (Рисунок 3(б), кривая 2). Сравнение спектров CVD композитов, с различным содержанием оксида олова (Рисунок 3(а), кривые 2 и 3) показывает, что увеличение его количества не приводит к заметному изменению состава и количества кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ. Это позволяет связать изменения тонкой структуры $\sigma^*(C=C)$ -резонанса и увеличение интенсивности сигнала в высокоэнергетической области спектра поглощения (Е)–(F) с локальным искажением кристаллической структуры внешних стенок МУНТ при увеличении количества осажденного на их поверхность оксида олова (Рисунок 3(а), кривая 3).

Значительное перераспределение интенсивности основных резонансов поглощения, а также наличие состояний в диапазоне энергий фотонов ~286–291 эВ в XANES С К спектрах композитов, сформированных методом МР, свидетельствуют о нарушении sp^2 -структуры углерода и окислении углерода в стенках МУНТ (Рисунок 3(а), кривые 4 и 5). Анализ спектров показывает

присутствие углерода в составе гидроксильных и фенольных (C-OH), карбоксильных и карбонильных (C=O, COOH), а также эфирных, эпоксидных и карбонатных (C-O, C-O-C, -CO₃) групп (Рисунок 3(б), кривая 3) [6*-8*]. Наличие одинарных углерод-кислородных цепочек позволяет говорить о возможном

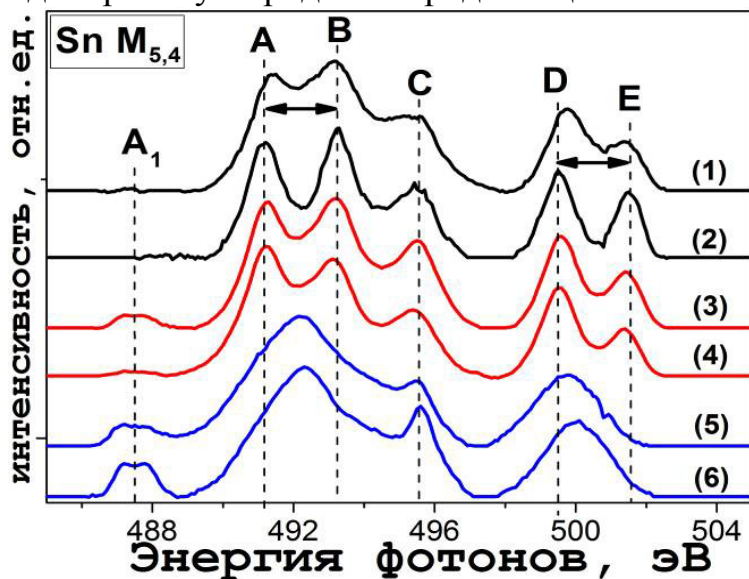


Рисунок 4 – XANES спектры Sn M-края: кристаллического (1) – SnO; (2) – кристаллического SnO₂; (3) и (4) – композитов, сформированных методом CVD (режимы 1 и 2, соответственно); (5) и (6) – композитов, сформированных методом МР (режимы 1 и 2, соответственно).

химическом взаимодействии аморфных нестехиометрических оксидов олова Sn(II) с внешними стенками углеродных нанотрубок в композитах, полученных методом МР.

Сравнение XANES спектров Sn M-края композитов, сформированных методом CVD, со спектрами кристаллических оксидов SnO и SnO₂, позволяет говорить, что оксид олова в кластерах CVD-композитов представлен дефектным кристаллическим диоксидом олова с тетрагональной кристаллической решеткой (Рисунок 4). Наличие максимума A₁ (~487,5 эВ) в спектрах CVD композитов (Рисунок 4, кривые 3,4) характеризующего поверхностные

состояния и оборванные химические связи, обусловленные вакансиями кислорода в структуре оксида олова, [9*] указывает на определенную дефектность структуры и состава SnO₂. Однако, снижение интенсивности линии A₁ в спектре композита с большим содержанием оксида олова (Рисунок 4, кривая 4) позволяет говорить, что определенный вклад в данные состояния вносят поверхностные регибридизированные атомы олова (Sn⁴⁺ → Sn²⁺), доля которых снижается при увеличении линейных размеров кластеров оксида олова.

Форма XANES Sn M спектров композитов, сформированных методом МР (Рисунок 4, кривые 5-6), указывает на отсутствие кристаллической структуры, а также дефицит кислорода в составе данных композитов. Об этом свидетельствует объединение резонансов поглощения в широкие слабоструктурированные спектральные особенности, а также высокая интенсивность максимума A₁. Сравнительный анализ спектров Sn M-края композитов, сформированных при различном времени синтеза (Рисунок 4, кривые 5 и 6) позволяет говорить о более высоком содержании кислорода в составе оксида олова, в случае более тонкого слоя, покрывающего поверхность МУНТ. Это указывает на взаимодействие аморфных оксидов Sn(II) с кислородом, входящим в состав кислородсодержащих функциональных групп, присутствующих в стенках МУНТ в композитах, полученных методом МР.

Разложение типичных XPS C 1s спектров композитов, полученных методом МР подтверждает высокое содержание структурных дефектов во внешних стенках

МУНТ, а также углерода в составе двойных (C=O, COOH) и одинарных (C-O, C-O-C) углерод-кислородных цепочек (Рисунок 5(а)), о чём свидетельствует наличие интенсивных компонентов в высокоэнергетической области спектра [10*].

Результаты разложения XPS спектров олова (Sn 3d_{5/2}) и кислорода (O 1s) композитов, сформированных методом МР (Рисунки 5(б,в)) подтверждают формирование химических связей (Sn-O-C) на межфазных интерфейсах композита. Совокупность полученных результатов XPS и XANES анализа с привлечением результатов работ [11*-13*] позволяет говорить, что образование данных связей реализуется путём взаимодействия нестехиометрических оксидов олова с кислородом, входящим в состав одинарных углерод-кислородных цепочек, формируемых во внешних стенках МУНТ в процессе синтеза композитов данным методом.

В первой части третьего параграфа представлены результаты исследования влияния вакуумных термообработок на структуру композитов, сформированных методом CVD. Результаты количественного XPS анализа состава поверхности показывают, что при увеличении температуры вакуумного отжига наблюдается постепенное снижение общей концентрации кислорода в составе композита (Таблица 1).

Подробный анализ XPS спектров линий углерода (C 1s), кислорода (O 1s) и олова (Sn 3d) показал, что снижение концентрации кислорода в условиях вакуумного отжига композита при 300 и 500°C связано преимущественно с удалением функциональных групп связей с поверхности МУНТ. При этом наблюдается снижение дефектности кристаллической структуры углерода в стенках МУНТ. Совокупность данных количественного анализа (Таблица 1), результатов анализа XPS спектров остовных линий олова и кислорода, а также спектров валентной зоны, позволила установить, что снижение концентрации кислорода в композите на высокотемпературной стадии вакуумного отжига (800°C) обусловлено его удалением с поверхности кластеров и частичным восстановлением оксида олова в тонком поверхностном слое (толщиной менее 1 нм). При этом, тенденция понижения значения полуширины остовных линий

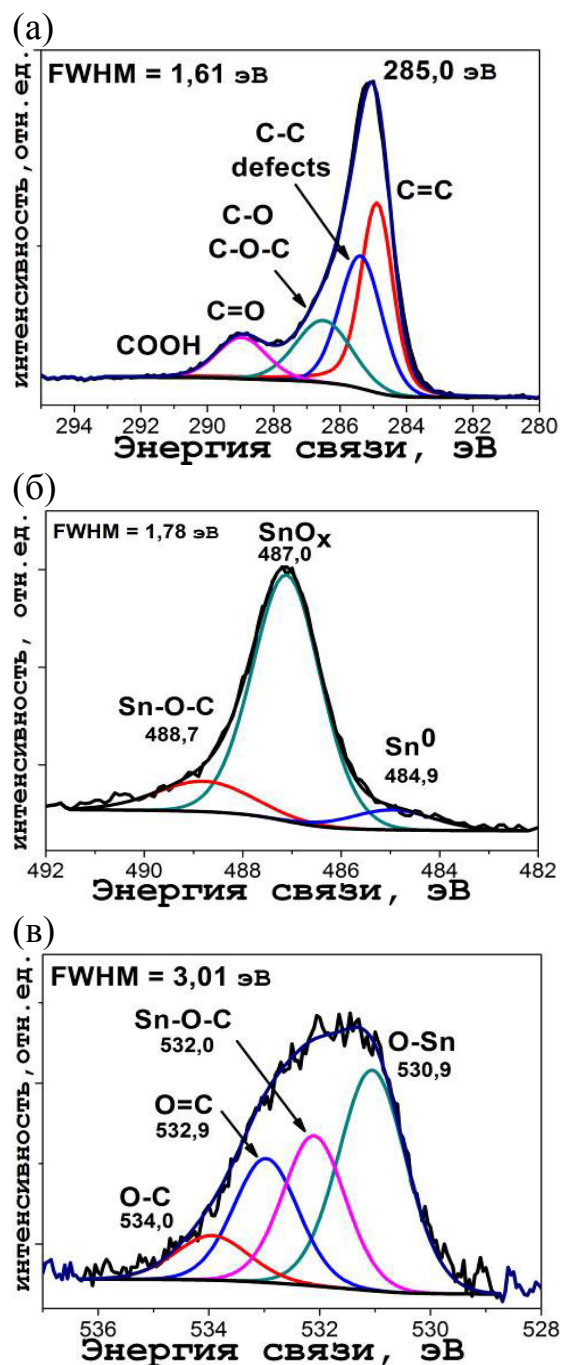


Рисунок 5 – XPS спектры композита, сформированного методом МР: (а) – C 1s; (б) – Sn3d_{5/2}; (в) – O 1s.

олова (Sn 3d) и кислорода (O 1s) в XPS спектрах композита при увеличении температуры термообработки позволяет говорить о повышении гомогенности состава и степени кристалличности оксида олова в объеме кластеров.

Таблица 1 – Результаты количественного XPS анализа композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига

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

Повышение контрастности спектров поглощения Sn M-края, а также увеличение энергетического расстояния между резонансами **A** и **B**, а также **D** и **E** в спектрах композита при увеличении температуры вакуумной термообработки свидетельствует об отжиге структурных дефектов и гомогенизации состава дефектного оксида SnO_{2-x}. (Рисунок 6). При этом наблюдаемое увеличение интенсивности «вакансионной» линии **A**₁ в спектрах XANES Sn M-края при повышении температуры вакуумного отжига, на основании результатов XPS анализа, было связано с удалением решеточного кислорода с поверхности кластеров оксида олова в условиях вакуумного нагрева композита.

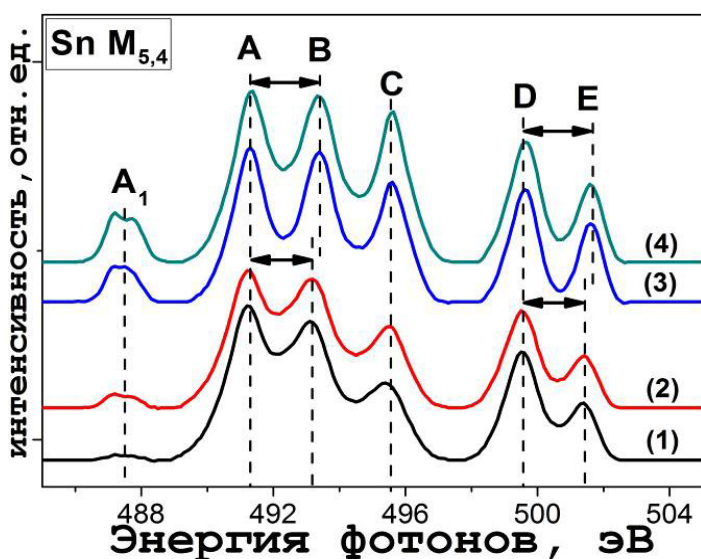


Рисунок 6 – XANES спектр Sn M-края композита SnO_x/МУНТ, полученного методом CVD, после различных режимов вакуумного отжига: (1) – без отжига; (2) – 300 °C; (3) – 500 °C; (4) – 800 °C.

условиях термической обработки.

Результаты ПЭМ анализа композита, сформированного методом CVD, показывают, что вследствие вакуумных термообработок в кластерах оксида олова

Анализ XANES спектров C K-края поглощения композита, сформированного методом CVD, подтверждает удаление C=O групп и постепенное снижение дефектности кристаллической структуры в стенках МУНТ с увеличением температуры отжига. Однако изменения тонкой структуры основных резонансов поглощения, а также высокоэнергетического диапазона XANES спектров углерода (энергия фотонов 300 – 315 эВ) позволяют говорить об увеличении локальных искажений кристаллической структуры внешних стенок МУНТ вблизи межфазных интерфейсов композита, обусловленных их взаимодействием с кристаллическим оксидом олова в

наблюдается формирование наноразмерных кристаллитов тетрагонального SnO₂ с характерными размерами ~5-7 нм и значительное снижение количества аморфных включений, что подтверждает выводы о протекании процессов рекристаллизации оксида олова в условиях вакуумного отжига.

Во второй части третьего параграфа исследовано влияния вакуумного отжига на структуру композитов SnO_x/МУНТ, сформированных методом МР. Результаты элементного XPS анализа показывают значительное изменение состава поверхности композита в условиях вакуумного отжига (Таблица 2). Наблюдается постепенное снижение концентрации олова и кислорода, что говорит об удалении металлоксидного слоя с поверхности МУНТ, однако отношение атомарных концентраций [O]/[Sn] на различных этапах отжига изменяется неоднозначно.

Таблица 2 – Результаты количественного XPS анализа композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига

Температура вакуумного отжига	Концентрация ат. %			[O]/[Sn]
	[Sn]	[O]	[C]	
Без отжига	4,1	23,9	72,0	5,8
300°C	7,6	17,1	75,3	2,3
500°C	5,2	10,9	83,9	2,1
800°C	0,6	2,9	96,5	4,8

Совокупность данных Таблицы 2 с результатами разложения XPS C 1s спектров композита (Рисунок 7(а)) показывает, что снижение концентрации кислорода в условиях вакуумной термообработки при температурах 300°C и 500°C, связано с термически инициированной деструкцией углерод-кислородных связей. При этом отмечается значительное снижение количества структурных дефектов в стенках МУНТ, о чем свидетельствует снижение значения FWHM линии C 1s. После вакуумного отжига при 800°C, напротив, наблюдается избыток кислорода в составе композита (Таблица 2). При этом в XPS C 1s спектрах (Рисунок 7(б)) отмечается некоторое увеличение значения FWHM, а также наличие состояний (энергия связи ~ 283 эВ) связанных с присутствием структурных дефектов вакансионного типа (вакансий, вакансионных кластеров, оборванных графеновых плоскостей и т.д.). Это свидетельствует об изменении характера процессов, протекающих на поверхности композита при повышении температуры.

Анализ XPS спектров олова Sn 3d_{5/2} показал, что вакуумная термообработка при 300°C и 500°C приводит к постепенному повышению гомогенности состава оксида олова вследствие процессов диспропорционирования нестехиометрических оксидов Sn(II) с образованием оксидов Sn(IV). На это указывает постепенное снижение значения полуширины линии в спектрах композита. Результаты разложения XPS спектра Sn 3d_{5/2} композита после проведения вакуумного отжига при 800°C (Рисунок 7(в)) показали присутствие компонентов, отвечающих металлическому Sn (485,0 эВ), оксидам SnO и SnO₂ (487,1 и 486,0 эВ, соответственно), а также наличие высокоэнергетического компонента (488,7 эВ) положение которого отвечает олову в составе Sn-O-C связи [13*].

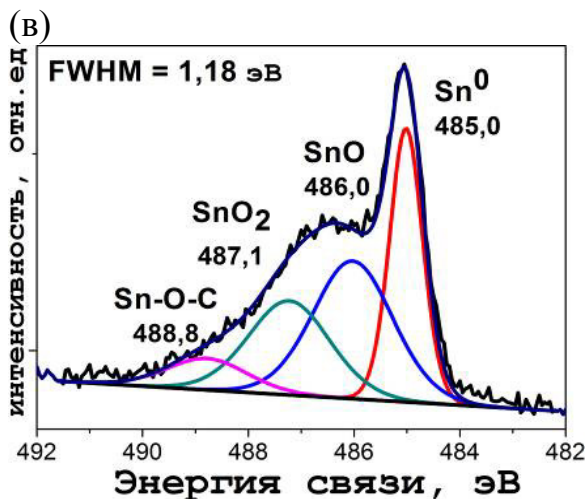
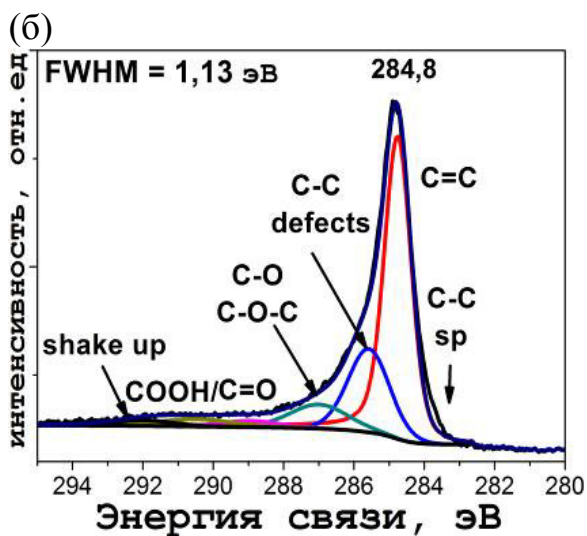
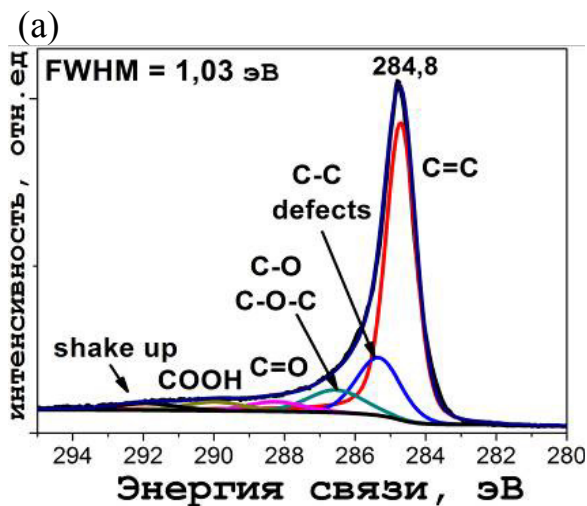


Рисунок 7 – XPS спектры композита, сформированного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига: (а) – C 1s, (отжиг 500°C); (б) – C 1s, (отжиг 800°C); (в) – Sn 3d_{5/2}, (отжиг 800°C).

Присутствие в композите олова в металлическом состоянии в совокупности с данными о формировании на внешних стенках МУНТ структурных дефектов вакансионного типа позволяет говорить о протекании на высокотемпературной стадии вакуумного отжига процессов карботермического восстановления оксида олова с участием углеродных атомов МУНТ. Наличие компонента, отвечающего олову в составе Sn-O-C связей, обусловлено снижением количества оксида олова на поверхности МУНТ и увеличением вклада сигнала от межфазных границ композита. Протяженное «плечо» в энергетическом диапазоне XPS спектров Sn 3d_{5/2}, соответствующего оксидам олова (Рисунок 7(в)), позволяет говорить о наличии субоксидов SnO_x с различающимся содержанием кислорода (0 < x < 2).

Подробный XPS анализ показал сохранение в спектрах кислорода (O 1s) состояний, отвечающих C-O, C=O и Sn-O-C связям после проведения вакуумного отжига при 300°C, а затем 500°C (Рисунок 8(а)), что позволяет говорить о термической стабильности указанных химических связей, присутствующих на внешних стенках МУНТ под слоем металлоксидного компонента. Анализ XPS спектров O 1s композита после вакуумного отжига при 800°C показывает значительное снижение интенсивности компонента, отвечающего кислороду в составе оксида олова (O-Sn) относительно компонентов, отвечающих кислороду в составе C=O, C-O и Sn-O-C связей (Рисунок 8(б)), что согласуется с результатами анализа XPS спектров углерода и олова.

Результаты анализа XANES Sn M спектров композита, сформированного методом МР, позволяют говорить об аморфном состоянии металлоксидного компонента на всех этапах вакуумной термообработки.

Это свидетельствует, что процессы рекристаллизации оксида олова в данном случае подавляются реакциями диспропорционирования оксидов Sn(II) и повторного окисления, формируемого в результате реакции металлического Sn при его взаимодействии со вторым продуктом реакции – оксидом Sn(IV). При повышении температуры до 800°C дефектный нестехиометрический оксид олова восстанавливается до металлического Sn при взаимодействии с атомами углерода. При этом анализ XANES спектров Sn M-края показывает, что в силу значительной дефектности структуры, как стенок МУНТ, так и оксида олова, процессы карботермического восстановления на межфазных границах композита, по-видимому, активируются уже в условиях вакуумного отжига при температуре 500°C.

Анализ XANES спектров С К-края показал постепенное восстановление графитовой структуры углерода в стенках МУНТ в процессе вакуумного отжига композита. Однако в спектрах композита после вакуумной обработки при 300°C и 500°C наблюдается наличие состояний на энергиях фотонов ~288,7 эВ и ~290,3 эВ, соответствующих $\pi^*(C=O)$ и $\sigma^*(C-O)$ состояниям углерода. Этот результат согласуется с данными XPS анализа и подтверждает сохранение C=O и C-O, а также Sn-O-C химических связей на внешних стенках МУНТ, покрытых слоем металлоксидного компонента. Более высокая ширина $\pi^*(C=C)$ -резонанса, а также слабо выраженная структура $\sigma^*(C=C)$ -резонанса в спектре композита после вакуумной термообработки при 800°C по сравнению со спектром отожженных в вакууме МУНТ указывает на присутствие структурных дефектов в стенках МУНТ композита, что дополнительно подтверждает протекание процессов карботермического восстановления оксида олова при высокотемпературном вакуумном отжиге.

Анализ ПЭМ изображений композита, сформированного методом МР, после проведения вакуумных термообработок подтверждает выводы о восстановлении и частичном удалении оксида олова с поверхности МУНТ в результате процессов карботермического восстановления. Наблюдается большое количество МУНТ, содержащих на поверхности отдельные кластеры. Открытые участки таких МУНТ обладают значительными дефектами строения внешних стенок (Рисунок 9(а)) сформированных, по-видимому, как в процессе получения композита, так и в

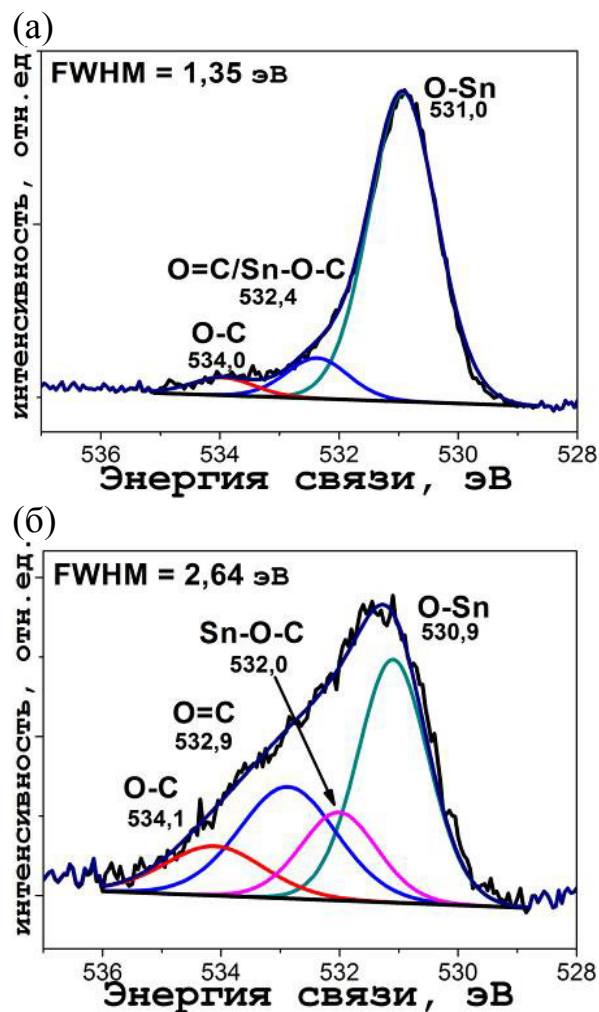


Рисунок 8 – XPS спектры кислорода O 1s композита, сформированного методом МР, после различных режимов вакуумного отжига: (а) – 500°C; (б) – 800°C.

результате процессов карботермического восстановления оксида олова в условиях вакуумного отжига. При этом внутренние стенки таких МУНТ обладают достаточно высокой степенью структурного порядка. Кроме того, на ПЭМ изображениях композита после отжига наблюдается присутствие МУНТ, плотно покрытых наноразмерными кластерами (не более 10 нм), обладающими неоднородным строением (Рисунок 9(б)). Анализ высокоразрешающих ПЭМ изображений, в сочетании с данными XPS, позволяет говорить, что внутренние области данных кластеров представлены металлическим β -Sn, а их внешняя оболочка состоит из нестехиометрических субоксидов олова. Формирование сплошного покрытия позволяет говорить о достаточно высокой адгезии данных кластеров к поверхности МУНТ (Рисунок 9(б)). Это, в свою очередь, подтверждает результаты рентгеноэлектронных исследований, показавших наличие на межфазных границах композитов, полученных методом МР, гетероатомных химических связей (C-O, C=O, Sn-O-C), а также их сохранение в условиях вакуумного отжига.

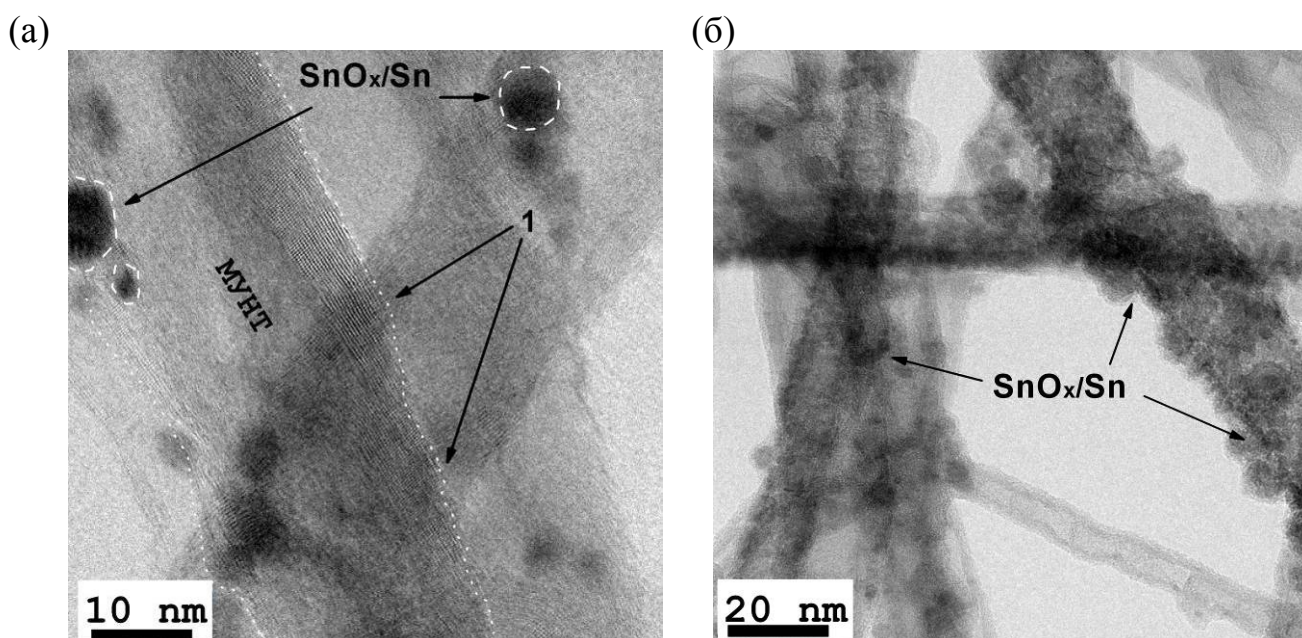


Рисунок 9 – ПЭМ изображения композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$, сформированного методом МР после вакуумного отжига (800°C). Цифрами (1) на рисунках обозначены дефектные области на поверхности МУНТ.

Четвертый параграф третьей главы посвящен анализу влияния предварительного облучения МУНТ ионами аргона с энергией 5 КэВ на формирование композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ методом CVD.

Количественный XPS анализ, показал, что концентрация кислорода в результате облучения увеличивается с ~ 1 до ~ 10 ат. %, что указывает на окисление углерода в стенках МУНТ. Результаты разложения XPS C 1s спектров показали, что окисление углерода сопровождается увеличением степени дефектности структуры стенок углеродных трубок. Значительный положительный сдвиг максимума линии C 1s в XPS спектре облученных МУНТ ($\sim 0,4$ эВ) относительно спектров углерода исходных трубок, согласно [14*] позволяет говорить, что окисление углерода в стенках МУНТ протекает с участием 2-координированных

атомов углерода, входящих в состав вакансионных структурных дефектов, формируемых в процессе ионного облучения. Сравнительный анализ XPS спектров валентной зоны исходных и облученных МУНТ (Рисунок 10(а)) показывает, что в результате облучения происходит понижение плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми, обусловленное нарушением π -системы (C=C)-углерода и окислением МУНТ.

Анализ XANES спектров С К-края (Рисунок 10 (б)) облученных углеродных нанотрубок позволил детализировать состав кислородсодержащих групп и показал, что в стенках МУНТ после облучения наряду с карбоксильными и карбонильными группами (двойные С=О связи), наблюдается также достаточно высокое содержание гидроксильных, эпоксидных, карбонатных и других кислородсодержащих групп (одинарные С-О связи). Высокая интенсивность сигнала в диапазоне энергий фотонов 289–290.5 эВ (Рисунок 10(б), кривая 2) при отсутствии локальных особенностей, позволяет говорить о наличии в стенках углеродных нанотрубок углерода в составе различных σ (C-O) связей, : С-О, С-О-С, О-С-О, -СО₂ и т.д.. Как было показано в работах [8*, 15*] наличие одинарных углерод-кислородных химических цепочек в структуре sp^2 -гибридизированного углерода может приводить к формированию химических связей (Me-O-C) при взаимодействии с оксидами металлов.

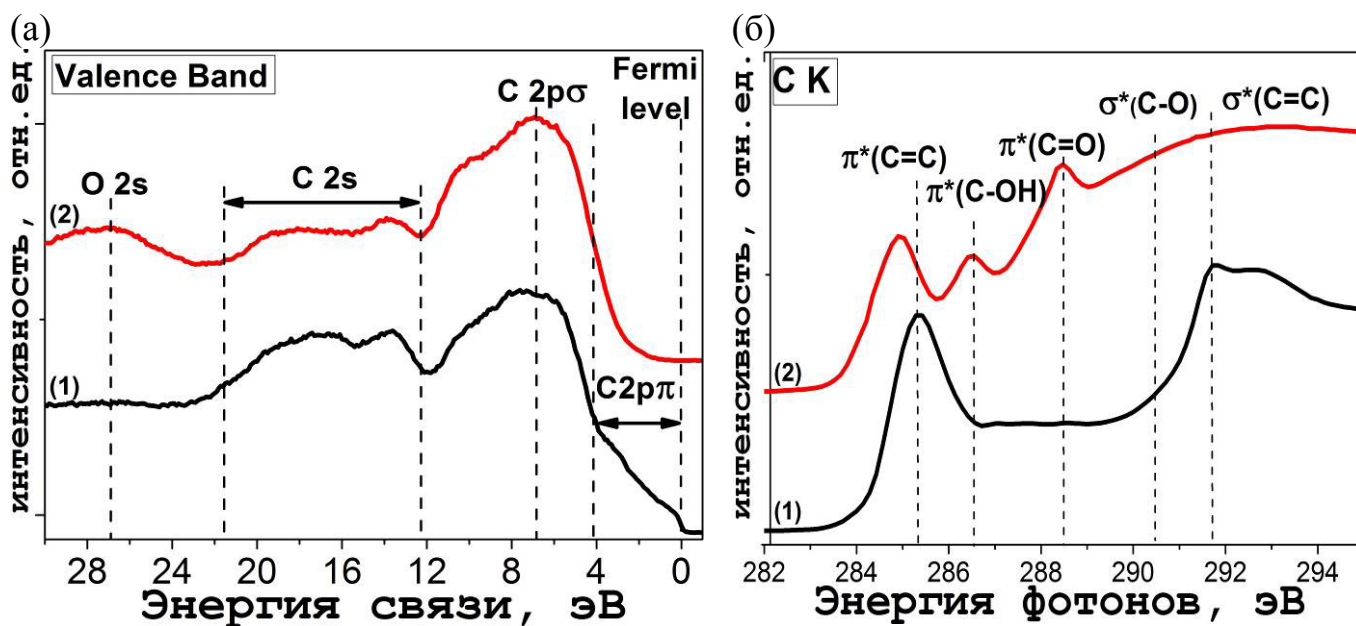


Рисунок 10 – (а) – XPS спектры валентной зоны исходных (1) и облученных МУНТ (2); (б) – XANES спектры С К-края исходных (1) и облученных МУНТ (2).

Количественный XPS анализ композитов SnO_x/МУНТ, сформированных в одном цикле методом CVD на исходном и облученном массивах МУНТ, показал более высокое содержание олова в случае получения композита на предварительно облученных МУНТ. Результаты разложения XPS С 1s линии углерода показывают, что интенсивность компонентов, отвечающих углероду в С-О и С=О связях, после осаждения оксида олова заметно увеличивается, однако при этом положение основного максимума линии несколько сдвигается в низкие энергии связи на значение 285,0 эВ, что может быть вызвано перераспределением

зарядов на межфазных интерфейсах композита вследствие взаимодействия кислородсодержащих групп с оксидом олова.

Детальный анализ XPS спектров кислорода (O 1s) и олова (Sn 3d_{5/2}) свидетельствует о взаимодействии оксида олова с кислородными группами, присутствующими на поверхности МУНТ. Наблюдается достаточно высокое содержание кислорода в составе O-C связей, а также присутствие в XPS спектрах кислорода и олова состояний, свидетельствующих о формировании Sn-O-C связей на интерфейсах «МУНТ - оксид олова».

Анализ XANES C K спектров показал (Рисунок 11(а)), что осаждение оксида олова на поверхность предварительно облученных МУНТ приводит к повышению дефектности стенок МУНТ. Об этом свидетельствует значительное снижение интенсивности $\pi^*(C=C)$ -резонанса. Кроме этого наблюдается снижение интенсивности максимума $\pi^*(C-OH)$, а в диапазоне XANES спектра, отвечающего $\sigma^*(C-O)$ состояниям углерода наблюдается понижение интенсивности и наличие локальной особенности спектра на энергии фотонов 290,3 эВ. Полученный результат позволяет говорить, что взаимодействие дефектного диоксида олова (SnO_{2-x}), осаждаемого методом CVD, с внешними стенками облученных МУНТ реализуется с участием гидроксильных, эпоксидных и эфирных групп.

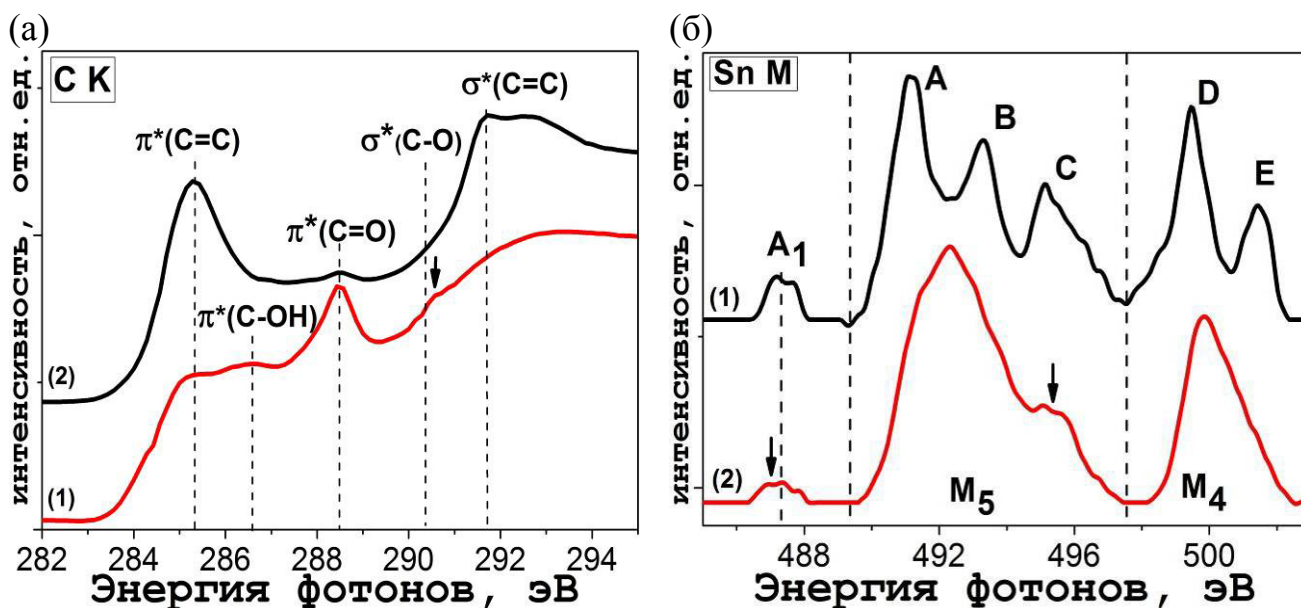


Рисунок 11 – XANES спектры композитов SnO_x/МУНТ, сформированных на исходном (1) и облученном (2) массивах МУНТ: (а) – C-K край, (б) – Sn M-край.

Сравнительный анализ XANES спектров Sn M-края композитов, сформированных на исходных и облученных МУНТ, подтверждает взаимодействие оксида олова с кислородными группами, присутствующими на внешних стенках облученных МУНТ (Рисунок 11(б)). Об этом свидетельствует понижение интенсивности максимумов (A₁ и C), отвечающих кислородным вакансиям в составе оксида олова, а также слияние основных резонансов M₅- и M₄-краёв поглощения (резонансы A и B, D и E, соответственно), что указывает на увеличение содержания кислорода в составе оксида олова и искажение кристаллической структуры тетрагонального диоксида олова в кластерах, формируемых на поверхности облученных МУНТ.

Результаты моделирования, выполненного с использованием модели теории функционала плотности (DFT), показали, что формирование химической Sn-O-C связи на межфазных границах композита при определенных условиях является термодинамически выгодным процессом, поскольку приводит к понижению суммарной энергии в модельной системе. Для расчета был использован дефект, представляющий собой атом кислорода, связанный с 2-х координированным атомом углерода в составе вакансионного дефекта графеновой плоскости. Расчеты показали, что энергия формирования химической связи между данным атомом кислорода и модельным кластером оксида олова (реакционный центр - атом Sn) близка к значениям энергии, характерным для большинства одинарных ковалентных химических связей (~ 459 кДж/моль).

В заключении отмечена возможность дальнейшего развития темы и сформулированы основные **выводы** диссертации:

1. Установлено, что при формировании композитов SnO_x/МУНТ методом CVD на поверхности МУНТ наблюдается кластерный рост поликристаллического диоксида олова. Закрепление оксида олова реализуется с участием существующих структурных дефектов кристаллического строения стенок МУНТ, а также карбоксильных и карбонильных (C=O, COOH) функциональных групп, формирующихся на поверхности МУНТ в процессе синтеза композита.

2. Показано, что при формировании композитов SnO_x/МУНТ методом магнетронного распыления осаждение сплошного слоя металлооксидного компонента на протяженных участках углеродных трубок достигается за счёт увеличения степени дефектности кристаллической структуры и окисления углерода в стенках МУНТ. Методами XPS и XANES установлено, что на межфазных границах композита аморфный нестехиометрический оксид Sn(II) взаимодействует с кислородом функциональных групп, формируемых в стенках МУНТ в процессе магнетронного распыления, с образованием Sn-O-C связи.

3. Последовательный вакуумный отжиг (300°C, 500°C, 800°C) композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом CVD, приводит к формированию в металлооксидных кластерах композита низкодефектного нанокристаллического SnO₂ с тетрагональной решеткой. При этом термическая обработка приводит к увеличению локальных искажений структуры МУНТ вблизи межфазных границ и снижению дефектности структуры МУНТ на участках, не содержащих кластеров оксида олова.

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

5. Вакуумная термообработка композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом магнетронного распыления, при 800°C приводит к карботермическому восстановлению оксида олова с участием атомов МУНТ. В результате, на поверхности МУНТ формируются кластеры металлооксидного компонента. Методами XPS и ПЭМ показано, что внутренний объем кластеров представлен

кристаллическим β -Sn, а внешняя оболочка кластеров представлена аморфными субоксидами олова SnO_x ($0 < x < 2$).

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

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

8. Показано, что при формировании композитов методом CVD на массиве МУНТ, облученном ионами аргона, наблюдается искажение кристаллической структуры и доокисление оксида олова в кластерах, формирующихся на поверхности облученных МУНТ.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Болотов, В.В. Формирование нанокompозита por-Si/SnO_x при воздействии мощных ионных пучков наносекундной длительности / В.В. Болотов, В.С. Ковивчак, А.А. Корепанов, Е.В. Князев, **С.Н. Несов**, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, П.М. Корусенко, Р.В. Шелягин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – N. 12. – С. 64–67. – 0,4 / 0,15 п.л.
2. Болотов, В.В. Механизмы формирования слоев нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и нестехеометрического оксида олова / В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, – В. 1. – С. 154–161. – 0,56 / 0,2 п.л.
3. Болотов, В.В. Исследование фазового состава в образцах нанокompозита por-Si/SnO_x , подверженных термическому окислению, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / В.В. Болотов, **С.Н. Несов**, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк / Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2012. – N. 1. – С. 57–61. – 0,35 / 0,1 п.л.
4. Болотов, В.В. XANES- и XPS-исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом, в слоях композита $\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$ / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, С.Н. Поворознюк, Р.В. Шелягин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, – N. 6. – С. 1197–1201. – 0,35 / 0,15 п.л.
5. Болотов, В.В. Влияние импульсного ионного облучения на электронную структуру многостенных углеродных нанотрубок / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, С.Н. Поворознюк // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, – N. 4. – С. 802–805. – 0,31 / 0,12 п.л.
6. Болотов, В.В. Трансформация электронной структуры нанокompозита $\text{SnO}_{2-x}/\text{MWCNT}$ в условиях высоковакуумного отжига / В.В. Болотов, **С.Н.**

- Несов, П.М.** Корусенко, С.Н. Поворознюк // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, – N. 9. – С. 1834–1838. – 0,37 / 0,18 п.л.
7. Bolotov, V.V. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, **S.N. Nesov**, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2014. – V. 337. – P. 1–6. – 0,34 / 0,15 п.л.
8. Bolotov, V.V. An observation of radial breathing mode in the Raman spectra of CVD-grown multi-walled carbon nanotubes / V.V. Bolotov, V.E. Kan, E.V. Knyazev, P.M. Korusenko, **S. N. Nesov**, Y. A. Stenkin, V.A. Sachkov, I.V. Ponomareva // New Carbon Materials. – 2015 – V. 30, – N. 5. – P. 385–390. – 0,34 / 0,12 п.л.
9. Davletkildeev, N.A. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy / Davletkildeev, N.A. / N.A. Davletkildeev, D.V. Stetsko, V.V. Bolotov, Y.A. Stenkin, P.M. Korusenko, **S.N. Nesov** // Materials Letters. – 2015. – V. 161. – P. 534–537. – 0,34 / 0,1 п.л.
10. Korusenko, P.M.. Changes of the electronic structure of the atoms of nitrogen in nitrogendoped multiwalled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, **S.N. Nesov**, S.N. Povoroznyuk, I.P. Khailov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2015. – V. 358. – P. 131–135. – 0,37 / 0,16 п.л.
11. **Несов, С.Н.** Межфазное взаимодействие в композите на основе многостенных углеродных нанотрубок и аморфного оксида олова / С.Н. Несов, В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк, О.Ю. Вилков // Физика твёрдого тела. – 2016. – Т. 58, – N.5. – С. 966–971. – 0,43 / 0,25 п.л.
12. Korusenko, P.M. Formation of tin-tin oxide core-shell nanoparticles in the composite SnO_{2-x} /nitrogen-doped carbon nanotubes by pulsed ion beam irradiation / P.M. Korusenko, **S.N. Nesov**, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, A.I. Pushkarev, K.E. Ivlev, D.A. Smirnov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2017. – V. 394. – P. 37–43. – 0,3 / 0,12 п.л.
- Публикации в прочих научных изданиях:*
13. Болотов, В.В. РФЭС исследование фазового состава нанокompозита МУНТ/ SnO_x / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, С.Н. Поворознюк // Труды XIII-ой Международной конференции «Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 19–26 сентября 2011 г. – Ульяновск, 2011. – С. 18–19. – 0,06 / 0,02 п.л.
14. Болотов, В.В. XANES исследование электронной конфигурации и фазового состава композитов SnO_x /МУНТ / В.В. Болотов, Е.В. Князев, П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, С.Н. Поворознюк // Труды XV Международной конференции «Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 4–7 сентября 2012г. – Ульяновск, 2012 – С. 244–245. – 0,06 / 0,02 п.л.
15. **Несов, С.Н.** Синхротронные исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом в слоях композитов SnO_x /МУНТ / Несов С.Н., Болотов В.В, Корусенко П.М., Поворознюк С.Н. // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, РЭСХС-21: Сборник тезисов докладов XXI всероссийской конференции. Новосибирск, 7-13 октября 2013 г. – Новосибирск, 2013. – С. 60. – 0,06 / 0,03 п.л.

16. **Несов, С.Н.** Исследование фазового состава и электронной структуры композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом магнетронного напыления / С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк // Всероссийская научная молодежная школа-конференция Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии, Сигма 2014: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Омск, 12-18 мая 2014 г. – Омск, 2014. – С.120. – 0,06 / 0,04 п.л.
17. **Несов, С.Н.** XPS и XANES исследования электронной структуры композитов SnO_x/МУНТ / С.Н. Несов, В.В. Болотов, П.М. Корусенко // СИ-2014: Книга тезисов XX национальной конференции по использованию синхротронного излучения. Новосибирск, 7-10 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 41. – 0,06 / 0,02 п.л.
18. Корусенко, П.М. Влияние импульсного ионного облучения на структуру и фазовый состав композита SnO_x/МУНТ, сформированного методом CVD / П.М. Корусенко, **С.Н. Несов**, В.В. Болотов // РНСИ-КС-2014: Сборник тезисов совещания и молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах. Санкт-Петербург, 27-31 октября 2014 г. – Гатчина, 2014. – С. 201. – 0,06 / 0,03 п.л.
19. **Несов, С.Н.** Формирование нанокompозита SnO_x/МУНТ со структурой металлоксидного компонента «ядро-оболочка» при использовании мощного импульсного пучка / С.Н. Несов, П.М. Корусенко // ICFM-2015: Сборник тезисов докладов школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». Бердск, 5-9 октября 2015 г. – Новосибирск, 2015. – С. 121. – 0,06 / 0,04 п.л.
20. **Несов, С.Н.** Модифицирование структуры и фазового состава композитов на основе массивов МУНТ и оксида олова с применением мощного ионного облучения / С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк // Всероссийская научная молодежная школа-конференция Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии, Сигма 2016: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Омск, 12-18 мая 2016 г. – Омск, 2016. – С.124. – 0,06 / 0,03 п.л.
21. Болотов, В.В. Влияние импульсного ионного пучка на электронную структуру атомов азота в многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом / Болотов В.В., Корусенко П.М., **Несов С.Н.**, Поворознюк С.Н., Стенькин Ю.А. // Омский научный вестник. – 2016. – Т. 148, – N.4. – С. 119–122. – 0,31 / 0,12 п.л.

Список использованной литературы

- 1*. Liu, H. Solution-Processed Gas Sensors Employing SnO₂ Quantum Dot/MWCNT Nanocomposites / H. Liu, W. Zhang, H. Yu, L. Gao, Z. Song, S. Xu, M. Li, Y. Wang, H. Song, J. Tang // Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8, N. 1. – P. 840–846.
- 2*. Alaf, M. Sn/SnO₂/Mwcnt composite anode and electrochemical impedance spectroscopy studies for Li-ion batteries / M. Alaf, U. Tocoglu, F. Kayis, H. Akbulut // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. – 2016. – V. 24, N. 10. – P. 630–634.
- 3*. Раков, Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес» / Раков Э. Г. // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, N 6. – С. 538-566.

- 4*. Rahmandoust, M. Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects / M. Rahmandoust, M. R. Ayatollahi M. – Switzerland : Springer International Publishing, 2016. – 220 p.
- 5*. Acauan, L. Influence of Different Defects in Vertically Aligned Carbon Nanotubes on TiO₂ Nanoparticle Formation through Atomic Layer Deposition / L. Acauan, A. C. Dias, M. B. Pereira, F. Horowitz, C. P. Bergmann // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8, N. 25. – P. 16444–16450.
- 6*. Gandhiraman, R. P. X-ray Absorption Study of Graphene Oxide and Transition Metal Oxide Nanocomposites / R. P. Gandhiraman, D. Nordlund, C. Javier, J. E. Koehne, B. Chen, M. Meyyappan // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 18706 – 18712.
- 7*. Fedoseeva, Y.V. Insight into effect of water additive on carbon remaining in metal alloys after high-pressure high-temperature diamond synthesis / Y.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, E.A. Maksimovskiy, B.V. Senkovskiy, Y.M. Borzdov, Y.N. Palyanov // Diamond & Related Materials. – 2016. – V. 70. – P. 46–51.
- 8*. Zhang, X. «Butterfly Effect» in CuO/Graphene Composite Nanosheets: a Small Interfacial Adjustment Triggers Big Changes in Electronic Structure and Li-ion Storage Performance / X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu. V. Fedoseeva, A. V. Okotrub, L.G. Bulusheva // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6, – N. 19 – P. 17236–17244.
- 9*. Manyakin, M.D. A novel approach to the electronic structure and surface composition investigations of tin-oxygen system materials by means of X-ray absorption spectroscopy combined with ab initio calculations / M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, S.Y. Turishchev // Computational Materials Science. – 2016. – V. 121. – P. 119 – 123.
- 10*. Fedoseeva, Y. V. Field emission luminescence of nanodiamonds deposited on the aligned carbon nanotube array / Y. V. Fedoseeva, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, M. A. Kanygin, D. V. Gorodetskiy, I. P. Asanov, D. V. Vyalikh, A. P. Puzyr, V. S. Bondar // Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 9379(7).
- 11*. Hu, H. Design of SnO₂/C hybrid triple-layer nanospheres as Li-ion battery anodes with high stability and rate capability / H. Hu, H. Cheng, G. Li, J. Liu, Y. Yu // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 2748–2755.
- 12*. Xing, M. Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with TiO₂ Nanoparticles for Enhancing CO₂ Photoreduction / M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhang // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 6341(7)
- 13*. Tian, R. The effect of annealing on a 3D SnO₂/graphene foam as an advanced lithium-ion battery anode / R. Tian, Y. Zhang, Z. Chen, H. Duan, B. Xu, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – P. 19195(9).
- 14* Barinov, A. Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations / A. Barinov, O. B. Malcioglu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, – N. 21. – P. 9009-9013.
- 15*. Zhou, G. Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage / G. Zhou, D. Wang, L. Yin, N. Li, F. Li, H. Cheng // ACS Nano. – 2012. – V. 6, – N. 4. – P. 3214–3223.