

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 29.11.2019

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 538.9:538.915

NEXAFS- и XPS-исследования композитов Cr/МУНТ

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Воронеж, 1–4 октября 2019)

©2019 С. В. Некипелов^{а,б,*}, А. Е. Мингалева^{а,с}, О. В. Петрова^а, Д. В. Сивков^{а,с},
А. М. Объедков^д, Б. С. Каверин^д, Д. В. Богачук^а, Р. Н. Скандаков^а, В. Н. Сивков^{а,б}

^аФедеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», ул. Коммунистическая, 24, Сыктывкар 167982, Российская Федерация

^бСыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Октябрьский пр., 55, Сыктывкар 167000, Российская Федерация

^сСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

^дИнститут металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, 603137 Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация

Проведены исследования нанокompозитов, полученных путем осаждения методом MOCVD с использованием хроморганической жидкости «Бархос» слоев разной толщины пиролитического хрома на внешнюю поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Данные покрытия из пиролитического Cr имеют высокую микротвердость, термостойкость, гидрофобность и химическую стойкость по отношению к соляной и серной кислотам и расплаву щелочей.

Уникальные физические свойства хромовых покрытий, а также химическая стойкость в широком диапазоне температур и большая внешняя поверхность МУНТ открывают широкие перспективы возможных приложений исследуемых нанокompозитов. Важной проблемой в этом случае является выяснение механизмов адгезии хрома на химически инертную поверхность МУНТ.

Перспективным методом изучения интерфейса поверхность МУНТ – покрывающий слой является ультрамягкая рентгеновская спектроскопия в области NEXAFS 1s – порога ионизации углерода. Однако такие исследования для соединений хрома практически отсутствуют в литературе по причине наложения структуры NEXAFS Cr2p-спектров поглощения на область NEXAFS C1s – порога ионизации. В настоящей работе исследования нанокompозитов были проведены методом полного выхода электронов с использованием оригинальной методики подавления и измерения вклада кратных порядков в области C1s – края поглощения.

Проведенные методами NEXAFS и XPS-спектроскопии исследования нанокompозита (пиролитический Cr) / МУНТ показали: (i) в спектре композита сохраняются особенности, характерные для чистой МУНТ; (ii) отсутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ; (iii) интерфейс между МУНТ и покрытием пиролитического хрома представляет собой многослойную структуру. Эта структура включает внешнюю поверхность МУНТ, атомы которой образуют C–O и C–Cr связи с покрытием пиролитического хрома, монослой карбида хрома и покрывающий слой оксида хрома (Cr₂O₃). Для исследованных образцов определены эффективные толщины покрывающих слоев оксида и карбида хрома 1.5 и 0.3 нм соответственно.

Ключевые слова: многостенная углеродная нанотрубка, сечение поглощения, глубина выхода фотоэлектронов, металлосодержащее покрытие, NEXAFS, XPS, MOCVD.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-50062, №19-32-60018 и №18-33-00776, двухсторонней программы RGLB на BESSY II и госзадания ИМХ РАН тема № 45.8.

✉ Некипелов Сергей Вячеславович, e-mail: NekipelovSV@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Некипелов С. В., Мингалева А. Е., Петрова О. В., Сивков Д. В., Объедков А. М., Каверин Б. С., Богачук Д. В., Скандяков Р. Н., Сивков В. Н. NEXAFS- и XPS- исследования композитов Cr/МУНТ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 84–88. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

1. Введение

Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с металлосодержащим покрытием благодаря уникальным физико-химическим свойствам имеют широкие возможности применения в различных научно-технических приложениях. Наиболее распространенными методами синтеза композитных материалов являются электрохимическое восстановление солей металлов с применением золь-гель процесса, химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) и физическое осаждение (электронно-лучевое напыление, термическое напыление и др.). В предыдущих исследованиях нами было показано, что метод MOCVD, в силу своих технологических особенностей, является оптимальным для синтеза композитов МУНТ с металлосодержащим покрытием [1-4].

Настоящая работа посвящена исследованию композита МУНТ с покрытием пиролитического Cr. Покрытия из пиролитического Cr, в отличие от чистого Cr, имеют высокую микротвердость, термостойкость, гидрофобность и химическую стойкость по отношению к соляной и серной кислотам и расплаву щелочей, поэтому могут быть использованы в авиационной (узлы трения в системах управления летательных аппаратов), нефтехимической (коррозионностойкие покрытия с повышенной стойкостью к агрессивным средам с повышенным содержанием сероводорода) и металлургической (литейная и прессовая оснастка, чехлы термопар) промышленности.

Химический состав внешней поверхности МУНТ, покрытия пиролитического хрома и интерфейса покрытие – МУНТ, изучался путем анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS), а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

2. Экспериментальная часть

Синтез исходных МУНТ проводился методом MOCVD путем термического разложения смесей ферроцена с толуолом в кварцевом реакторе в потоке аргона при атмосферном давлении. Осаждение покрытий пиролитического хрома на поверхность МУНТ также проводилось методом MOCVD с использованием в качестве прекур-

сора хроморганической жидкости (ХОЖ «Бархос»), состоящей из смеси бис-ареновых соединений хрома. Более подробно методика приготовления исследуемых нами образцов изложена в работах [1, 3–4].

Изучение поверхности чистой МУНТ, химического состава и измерение толщины Cr-покрытия, а также исследование интерфейса Cr/МУНТ проводилось методом NEXAFS спектроскопии с использованием синхротронного излучения (СИ) Российско-Германского канала синхротронного центра BESSY II [5]. Спектральные зависимости сечения поглощения (СП) в широком интервале энергий 250–900 эВ и в области C1s- и Cr2p-краев поглощения чистых МУНТ, композита Cr/МУНТ и оксида хрома Cr₂O₃ были измерены в режиме полного электронного выхода (Total Electron Yield, TEY). Исследуемые образцы готовили путем втирания порошков МУНТ и композита Cr/МУНТ в чистую поверхность Cu-пластины. Для эффективного подавления и учета излучения, отраженного дифракционной решеткой в кратных порядках дифракции и длинноволнового рассеянного фона, в работе использовался дополнительный тонкопленочный Ti-фильтр толщиной 160 нм, установленный на Au-сетке перед образцом на пути падающего излучения [6]. Учет вклада фонового излучения особо важен для композита Cr/МУНТ, поскольку структура в области NEXAFS Cr2p-края поглощения Cr-покрытия во втором порядке дифракции накладывается на тонкую структуру в области NEXAFS C1s-края поглощения МУНТ.

XPS-измерения композита Cr/МУНТ проводились с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности» – Комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi с ионно-электронной системой компенсации зарядки образца. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с Al-анодом. Энергетические положения всех пиков были откалиброваны относительно пика C1s при 284.6 эВ.

3. Результаты и обсуждение

Анализ NEXAFS C1s-спектров (рис. 1а) показывает, что в спектре композита Cr/МУНТ сохраняются структуры (π^* и σ^* резонансы), характерные чистой МУНТ, что указывает на от-

сутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ. Однако в промежуточной области между π^* и σ^* резонансами наблюдается дополнительная структура А (287.1 эВ), В (287.7 эВ), С (288.4 эВ) и D (290.4 эВ). Положения этих пиков хорошо согласуются с энергетическими положениями элементов NEXAFS C1s-спектра поглощения оксида графита [7], соответствующих одинарным (C–O, полоса А), эпоксидным (C–O–C, полоса В) и двойным (C=O, полоса С) связям и карбонатной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ [8]. Следует отметить, что в области энергий квантов 285–287 эВ может располагаться структура, связанная с возможным образованием карбидов [9], поэтому в интенсивности пиков А и В в спектрах углерода могут давать вклад абсорбционные переходы в этих соединениях.

Наличие в NEXAFS Cr2p-края элементов, характерных для Cr_2O_3 (рис. 1б), позволяет полагать, что нанесенный на поверхность слой хрома полностью окисляется в результате контакта с атмосферным кислородом.

По данным NEXAFS C1s-спектров МУНТ и композита Cr/МУНТ была проведена оценка эффективной толщины оксидного покрытия (Cr_2O_3) согласно соотношению:

$$d_{\text{eff}} = \lambda \ln \left(\frac{S_1}{S_2} \right), \quad (1)$$

где $\lambda = 1$ нм глубина выхода фотоэлектронов из поверхности Cr_2O_3 [10]; S_1 и S_2 – площади под спектральной зависимостью сечения поглощения МУНТ и композита Cr/МУНТ, соответственно ($S_1/S_2 = 2.6$); $d_{\text{eff}} = 0.96$ нм.

Фотоэлектронные исследования традиционно используются для изучения фазового со-

става нанокompозитов, в частности, с их помощью можно определить наличие слоя карбида хрома на поверхности МУНТ, а также оценить характерные толщины слоев соединений хрома, покрывающих нанотрубки. На рис. 2 показаны XPS-спектры в области C1s- и Cr2p-порогов ионизации как для исследуемого композита, так и для исходных нанотрубок. Сравнение интегральных интенсивностей полос А в спектрах углерода исходной МУНТ и композита Cr/МУНТ ($S_1/S_2 = 1.91$) позволило также произвести оценку толщины покрытия Cr_2O_3 , которая оказалась равна $d_{\text{eff}} = 1.5$ нм (длина свободного пробега в этом случае бралась $\lambda = 1.89$ нм [11]), что согласуется с полученной выше оценкой по данным NEXAFS спектров. При рассмотрении XPS-спектров композита следует отметить появление дополнительных полос В, как в 1s-спектрах углерода, так и 2p-спектрах хрома. Их энергетическое положение хорошо коррелирует с порогами ионизации в карбидах хрома [12–13], что позволяет предположить наличие взаимодействия атомов углерода нанотрубки с атомами хрома и образование химической связи Cr–C. При этом, с учетом длины свободного пробега фотоэлектронов в слое МУНТ $\lambda = 3.11$ нм [11], отношение полос А и В в XPS C1s-спектрах композита позволяет оценить толщину карбидного слоя $d_{\text{eff}} = l(S_B/S_A) = 0.3$ нм. Таким образом, можно рассматривать следующий процесс образования покрытия из атомов хрома на поверхности нанотрубки: в процессе MOCVD осаждения на начальной стадии атомы хрома вступают в химическую связь с атомами углерода на поверхности МУНТ, образуя тонкий слой карбида хрома, который покрывается сло-

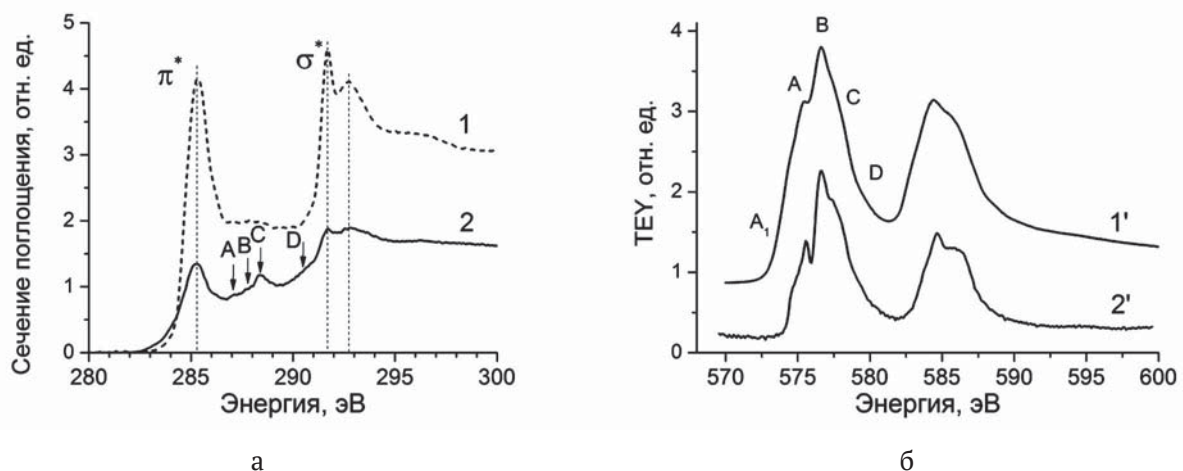


Рис. 1. Спектральные зависимости а) парциальных сечений поглощения МУНТ (1) и композита Cr/МУНТ (2) в области NEXAFS C1s-края поглощения; б) сигналов TEY композита Cr/МУНТ (1') и Cr_2O_3 (2') в области NEXAFS Cr2p-края поглощения

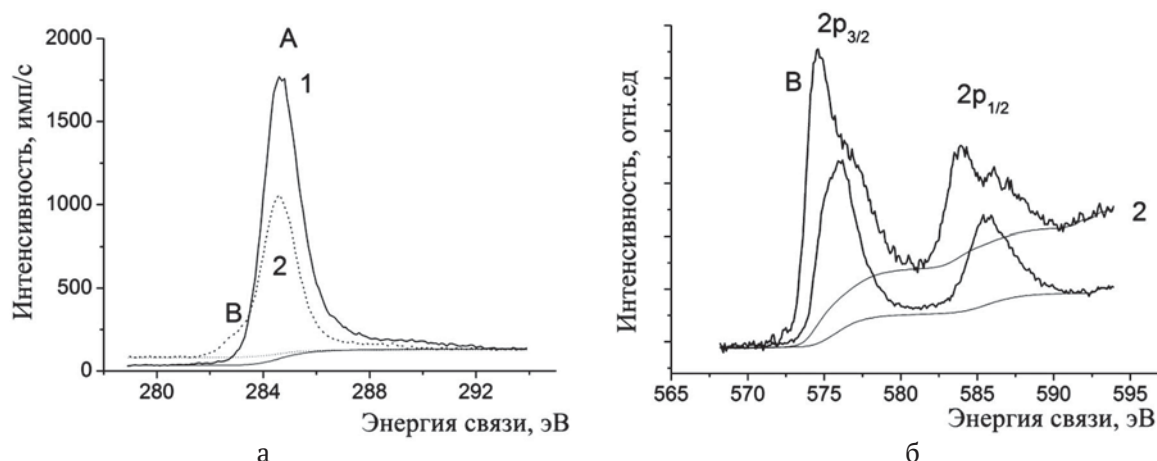


Рис. 2. XPS–спектры а) в области C1s- края ионизации исходных МУНТ (1) и композита Cr/МУНТ (2) и б) в области Cr2p-края ионизации Cr₂O₃ (1) и композита Cr/МУНТ (2)

ем металла, окисляющимся до Cr₂O₃ при последующем выносе композита на воздух.

4. Выводы

Анализ данных, полученных методами NEXAFS и XPS спектроскопии, позволил установить, что в результате взаимодействия атомов хрома с внешней поверхностью МУНТ формируется многослойная структура, состоящая из внешнего поверхностного слоя МУНТ, тонкого слоя карбида хрома, покрытого слоем оксида хрома Cr₂O₃ с эффективными толщинами 0.3 и 1.5 нм соответственно.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Виноградову А. С. за полезное обсуждение при подготовке настоящей статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Gusev S. A., Ezer-skii A. B., Semenov N. M., Zaytsev A. A., Egorov V. A., Domrachev G. A. MOCVD modification of the surface of multiwalled carbon nanotubes to impart to them necessary physicochemical properties. *Journal of Surface Investigation*. 2009; 3(4): 554–558. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451009040120>

2. Кириллов А. И., Обьедков А. М., Егоров В. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Семенов Н. М., Лопатина Т. И., Гусев С. А., Мансфельд А. Д. Создание с помощью MOCVD-технологии наноструктурированных композиционных материалов на основе

многостенных углеродных нанотрубок. *Нанотехника*. 2011; 1(25): 72–78.

3. Sivkov V. N., Ob'edkov A. M., Petrova O. V., Nekipelov S. V., Kremlev K. V., Kaverin B. S., Semenov N. M., Gusev S. A. X-ray and synchrotron investigations of heterogeneous systems based on multiwalled carbon nanotubes. *Physics of the Solid State*. 2015; 57(1): 197–204. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783415010291>

4. Petrova O. V., Nekipelov S. V., Mingaleva A. E., Sivkov V. N., Obiedkov A. M., Kaverin B. S., Kremlev K. V., Ketkov S. Yu., Gusev S. A., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Study of composite MWCNT/pyrolytic Cr interface by NEXAFS spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016; 741(1): 012038. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012038>

5. Fedoseenko S. I., Iossifov I. F., Gorovikov S. A., Schmidt J., Follath R., Molodtsov S. L., Adamchuk V. K., Kaindl G. Development and present status of the Russian-German soft X-ray beamline at BESSY II. *Nucl. Instr. and Meth. A*. 2001; 470: 84–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01032-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01032-4)

6. Kummer K., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Maslyuk V. V., Blucher A., Nekipelov S. V., Bredow T., Mertig I., Mertig M., Molodtsov S. L. Oscillator strength of the peptide bond π^* -resonances at all relevant x-ray absorption edges. *Physical Review B*. 2009; 80: 155433–155438. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155433>

7. Jeong H.-K., Noh H.-J., Kim J.-Y., Jin M.H., Park C. Y., and Lee Y. H. X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide. *Europhysics Letters*. 2008; 82: 67004–1–5. DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/67004>

8. Madix R. J., Solomon J. L., and Stühr J. The orientation of the carbonate anion on Ag(110). *Surf. Sci*. 1988; 197: L253–L259. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90624-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90624-3)

9. Chen J. G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other

interstitial compounds. *Surface Science Report*. 1997;30: 1–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)

10. Ruihua Cheng B. Xu., Borca C. N., Sokolov A., Yang C.-S., Yuan L., Liou S.-H., Doudin B., Dowben P. A. Characterization of the native Cr₂O₃ oxide surface of CrO₂. *Appl. Phys. Letters*. 2001;79: 3122–3124. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1416474>

11. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

12. Teghil R., Santagata A., De Bonis A., Galasso A., Villani P. Chromium carbide thin films deposited by ultra-short pulse laser deposition. *Applied Surface Science*. 2009; 255: 7729–7733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.151>

13. Zhao D., Jiang X., Wang Y., Duan W., Wang L. Microstructure evolution, wear and corrosion resistance of Cr-C nanocomposite coatings in seawater. *Applied Surface Science*. 2018;457: 914–924. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.248>

Информация об авторах

Некипелов Сергей Вячеславович, к. ф.-м. н., зав. лабораторией, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»; доцент, Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: NekipelovSV@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6749-738X>.

Мингалева Алёна Егоровна, м. н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; стажер, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: amingaleva@gmail.com.

Петрова Ольга Викторовна, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской

академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: teiou@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0398-3113>.

Сивков Данил Викторович, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; н. с., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: d.sivkov@spbu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5324-1209>.

Богачук Дмитрий Владимирович, аспирант, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: bogachuk108@gmail.com.

Скандаков Роман Николаевич, аспирант, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: scanick@yandex.ru.

Объедков Анатолий Михайлович, к. х. н., зав. лаб., Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: amo@iomc.gas.ru.

Каверин Борис Сергеевич, к. ф.-м. н., в. н. с., Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: kaverin@iomc.gas.ru.

Сивков Виктор Николаевич, д. ф.-м. н., с. н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»; профессор, Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: SVN@dm.komisc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9916-1514>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.