

На правах рукописи

ФУНИК Антон Олегович

**ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУР, СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С
КРЕМНИЕВОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦАМИ**

01.04.07 - *Физика конденсированного состояния*

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико - математических наук

Ростов-на-Дону – 2017

Работа выполнена на кафедре физики наносистем и спектроскопии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

*Научный
руководитель:* доктор физико-математических наук, доцент
Яловега Галина Эдуардовна
(Южный федеральный университет, кафедра физики наносистем и
спектроскопии, профессор)

*Официальные
оппоненты:* доктор физико-математических наук, доцент
Надолинский Алексей Михайлович
(Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра
«Физика», профессор)

доктор технических наук, доцент
Илясов Виктор Васильевич
(Донской государственный технический университет, кафедра
«Физика», профессор)

*Ведущая
организация:* **Воронежский государственный университет**

Защита диссертации состоится **17 мая 2017 года** в **14.30** часов на заседании диссертационного совета **Д212.208.05** (физико-математические науки, специальность 01.04.07) в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте ЮФУ: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/af73aca2-2f37-4110-9da8-19d45e993de0/>

Автореферат диссертации разослан «___» апреля 2017 года

Отзывы на автореферат диссертации (*укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail и с нумерацией страниц*) с заверенной Вашей подписью и с печатью организации, просим направлять в 2 экземплярах ученому секретарю диссертационного совета Д212.208.05 при ЮФУ по почте на адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf на e-mail: geguzina@sfedu.ru

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из приоритетных задач развития современной физики конденсированного состояния является создание функциональных наноматериалов с заданными свойствами. Большой интерес с фундаментальной точки зрения представляет определение особенностей их атомной и электронной структур, а также выявление закономерностей взаимосвязей структурных характеристик и физико-химических свойств. Особенное место среди наноматериалов занимают нанокompозиты, состоящие из оксидов переходных металлов и матриц различного вида, которые активно синтезируются и исследуются для применения в солнечных батареях, газовых сенсорах, суперконденсаторах и других устройствах. Такие возможности применения связаны с тем, что рассматриваемые нанокompозиты обладают рядом улучшенных характеристик, по сравнению с чисто металлоксидными материалами и обладают возможностью адаптации их физико-химических свойств в зависимости от параметров и условий синтеза.

При взаимодействии неорганической составляющей нанокompозита и образующей матрицы наблюдаются изменения их атомной и электронной структуры, образование межфазных областей, и как следствие, свойств композита в целом. Следовательно, состав, морфология и структура отдельных составляющих, также как и взаимодействие металл - матрица имеют большое влияние на электрические и адсорбционные свойства результирующего композита и плёнок на его основе.

Медьсодержащие нанокompозиты как с кремниевой, так и с органической матрицами, применяются в качестве газочувствительного материала при создании сенсорных устройств. Исследование влияния параметров синтеза на морфологию поверхности нанокompозита, его атомную и электронную структуру в комплексе с определением его газочувствительных характеристик, в дальнейшем позволяет получить необходимую информацию для их синтеза с заданными свойствами:

широким диапазоном рабочих температур и определяемых концентраций, высокой газочувствительностью и селективностью к газам.

При изучении особенностей атомной и электронной структуры материалов высокой информативностью обладают экспериментальные рентгеновские методы, в том числе и с использованием синхротронного излучения, такие как методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской спектроскопии поглощения, а также метод теоретического анализа спектров рентгеновского поглощения.

Таким образом, тема диссертации, посвящённая выявлению взаимосвязей атомной, электронной структуры и адсорбционных свойств нанокompозитов с различными типами матриц с использованием рентгеноспектральных методов на основе синхротронного излучения и теоретического анализа экспериментальных спектров поглощения, является **актуальной**. Тематика диссертации соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ «Индустрия наносистем»; является частью исследований, проводимых при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 11.2432.2014/К.

Цель работы: Определение закономерностей формирования атомной и электронной структуры, морфологии поверхности медьсодержащих нанокompозитов с кремниевой и органической матрицами при различных параметрах синтеза и их влияния на основные газочувствительные характеристики.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- методом растровой электронной микроскопии получить изображения поверхности, оценить размеры кристаллитов и наночастиц в медьсодержащих нанокompозитных пленках с кремниевой и органической матрицами при различных параметрах синтеза;

- определить элементный состав в различных точках поверхности нанокompозитных пленок $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и SiO_2CuO_x ;
- исследовать состав и кристаллическую структуру медьсодержащих нанокompозитных плёнок с кремниевой и органической матрицами при различных параметрах синтеза методом рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифракции;
- зарегистрировать на источниках синхротронного излучения рентгеновские спектры поглощения за K - и $L_{2,3}$ -краями меди и рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Cu}2p$, $\text{Sn}3d$ нанокompозитных плёнок состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и SiO_2CuO_x , K -краем меди нанокompозитных плёнок состава CuO_x при различных температурах отжига;
- провести теоретический анализ рентгеновских спектров поглощения за K -краем меди нанокompозитных тонких плёнок состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и CuO_x при различных температурах отжига; выявить изменения атомной и электронной структуры, характер взаимодействия между компонентами композита медьсодержащих нанокompозитных плёнок с кремниевой и органической матрицами, в зависимости от состава и параметров синтеза;
- определить зависимости от состава и параметров синтеза основных газочувствительных характеристик медьсодержащих нанокompозитных плёнок с кремниевой и органической матрицами.

Объекты исследования: медьсодержащие нанокompозитные плёнки с кремниевой и органической матрицами, полученные при различных параметрах синтеза.

Научная новизна определяется тем, что **впервые:**

- методом растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности нанокompозитных тонких пленок с кремниевой матрицей состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$, органической матрицей состава CuO_x при различных температурах отжига;

➤ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована электронная структура поверхностных слоев нанокompозита состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$;

➤ на основе взаимодополняющих методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения разработана методика анализа химического состояния атомов меди по мере продвижения вглубь образца в нанокompозитных пленках $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и SiO_2CuO_x ;

➤ установлено, что введение олова в состав нанокompозитной пленки SiO_2CuO_x приводит к изменениям ее морфологии, локальной атомной и электронной структур. Основным валентным состоянием меди остается $2+$, но при продвижении вглубь образца снижается доля ионов меди $1+$;

➤ установлено, что атомы меди, и атомы олова присутствуют в составе нанокompозита $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ в виде отдельных фаз оксидов, наблюдается формирование двойного оксида CuSiO_3 и отдельные атомы олова встраиваются в его междоузлие;

➤ установлено, что морфология, локальная атомная и электронная структура нанокompозитных пленок состава CuO_x изменяется в зависимости от температуры их отжига. Определено, что при термической обработке до 150°C в металлоорганических медьсодержащих нанокompозитных пленках состава CuO_x присутствуют фазы хелата меди $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$ и атакамита меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, при повышении температуры до 250°C – фазы хелата меди $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$ и хлорида меди CuCl_2 , до 350°C и 500°C – фазы двухвалентного оксида CuO и хлорида меди CuCl_2 в различных соотношениях.

Практическая значимость. Выявление влияния параметров синтеза на атомную и электронную структуру, морфологию поверхности и газочувствительные характеристики нанокompозитов состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и CuO_x позволяет разработать методику направленного синтеза для получения газочувствительных материалов с широким диапазоном рабочих температур, селективностью к газу NO_2 и малым временем отклика.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Совместный анализ методами, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии поглощения и электронной микроскопии позволяет определить, что введение олова в состав нанокompозита SiO_2CuO_x приводит к изменениям его морфологии и локальной атомной и электронной структур: увеличивается содержание фазы CuSiO_3 , по мере продвижения вглубь плёнок состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ увеличивается доля двухвалентных ионов меди при одновременном уменьшении доли одновалентных ионов.

2. В нанокompозите состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ присутствуют отдельные фазы оксидов меди и оксидов олова. Образование фаз, в состав которых входит и олово, и медь не наблюдается. Отдельные атомы олова встраиваются в междоузлие образующегося соединения CuSiO_3 .

3. При термической обработке до 150°C в металлоорганических медьсодержащих нанокompозитах состава CuO_x присутствуют фазы хелата меди $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$ и $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ в форме атакамита; при дальнейшем повышении температуры отжига фазовый состав испытывает ряд последовательных фазовых превращений: при увеличении температуры отжига до 250°C происходит распад $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, при этом преобладающей становится кристаллическая фаза CuCl_2 , а образование кристаллической фазы CuO в данных нанокompозитах начинается при 350°C .

Достоверность основных результатов и выводов диссертации обеспечивается тем, что все экспериментальные результаты получены на современном оборудовании установки мега-класса, синхротронного центра BESSY II (г. Берлин, Германия), центров коллективного пользования Южного федерального университета и имеют хорошую воспроизводимость. Достоверность результатов теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения подтверждается качественным и количественным согласием результатов расчётов, проведённых с помощью известного и многократно апробированного метода конечных разностей, реализуемого в современном программном комплексе FDMNES, с

экспериментальными данными. Кроме этого, полученные результаты и используемые подходы не противоречат описанным в литературе теоретическим и экспериментальным данным, известным физическим представлениям и теориям.

Личный вклад автора. Выбор темы исследования, постановка цели и задач, обсуждение и обобщение результатов, формулировка научных положений, выносимых на защиту, осуществлялись совместно с научным руководителем. Лично автором проведена обработка полученных экспериментальных данных и теоретический анализ спектров поглощения. При непосредственном участии автора были проведены исследования морфологии поверхности нанокompозитных пленок, измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры рентгеновского поглощения.

Апробация основных результатов проходила на V Междунар. молод. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов...» (Южный, 2016), 39th Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (Цюрих, Швейцария, 2016), 22 Всерос. науч. конф. студентов-физиков (Таганрог, 2016), 20th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements (Сарагоса, Испания, 2016), 50 Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2016), VIII School on Synchrotron Radiation: Fundamentals, Methods and Application (Триест, Италия, 2015), 16th Intern. Conf. on X-Ray Absorption Fine Structure (Карлсруэ, Германия, 2015), Intern. Conf. on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (Азов, 2015), XI Ежегодная науч. конф. студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2015), Конф. «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2013), Всерос. молодежная науч. конф. «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), Intern. Symp. on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (Каошинь, Тайвань, 2013).

Публикации автора. По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 статьи в ведущих зарубежных журналах и глава в зарубежной моногра-

фии рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Список всех публикаций автора, снабженных литерой А, приводится в конце автореферата.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 разделов, заключения, списков литературы из 111 наименований и публикаций автора, изложенных на 100 страницах, включая 33 рисунка и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и основные задачи исследований, указаны объекты исследований, показаны научная новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, личном вкладе и публикациях автора.

Первый раздел посвящён литературному обзору по теме диссертации. Приведена классификация нанокompозитных материалов и их свойств. Показана перспективность использования нанокompозитов на основе оксидов металлов, в том числе медьсодержащих нанокompозитных плёнок с различными типами матриц, в качестве газочувствительных материалов. Описаны основы различных экспериментальных методов: растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, и теоретического метода конечных разностей, используемых для определения и анализа морфологии, атомной и электронной структуры нанокompозитов. Приведено описание экспериментальной станции синхротронного центра Bessy II, где автор участвовал в экспериментальных измерениях.

Во **втором** разделе описаны исследования изменения морфологии, атомной и электронной структур нанокompозита SiO_2CuO_x от добавления олова в исходный раствор и формирования нанокompозита состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$. Показаны результаты определения химического состояния

атомов Cu и Sn, природы химической связи между ними и атомами Si на поверхности и в объёме образца, газочувствительных характеристик по отношению к NO₂. Медьсодержащие нанокompозитные материалы с кремниевой матрицей были получены по золь-гель технологии из спиртового раствора на основе этилового эфира ортокремнеевой кислоты (ТЭОС) с добавлением Cu(NO₃)₂ (содержание меди – 5 вес.%) в случае SiO₂CuO_x и добавлением SnCl₄ к предыдущему раствору (содержание олова - 3 вес.%) в случае SiO₂CuO_xSnO_y [1]. В процессе синтеза прекурсоры были осаждены на окисленную кремниевую подложку и термически обработаны.

Морфология поверхности синтезированных нанокompозитных плёнок была исследована методом растровой электронной микроскопии на микроскопе ZEISS LEO 1560, при рабочем напряжении 5 кВ (Институт нанометровой оптики HZB, Берлин). Проведённые исследования показали изменение морфологии поверхности пленки, а также формы и размера кристаллитов при добавлении олова в медьсодержащий золь (рис. 1). В случае пленки состава SiO₂CuO_x поверхность имеет равномерно пористую структуру, образованную кремниевой матрицей, со средним размером пор порядка ~ 8 мкм (рис. 1, а), и расположенными на ней кристаллитами сферической формы (рис. 1, в) с размерами в диапазоне от ~0,7 до 1 мкм.

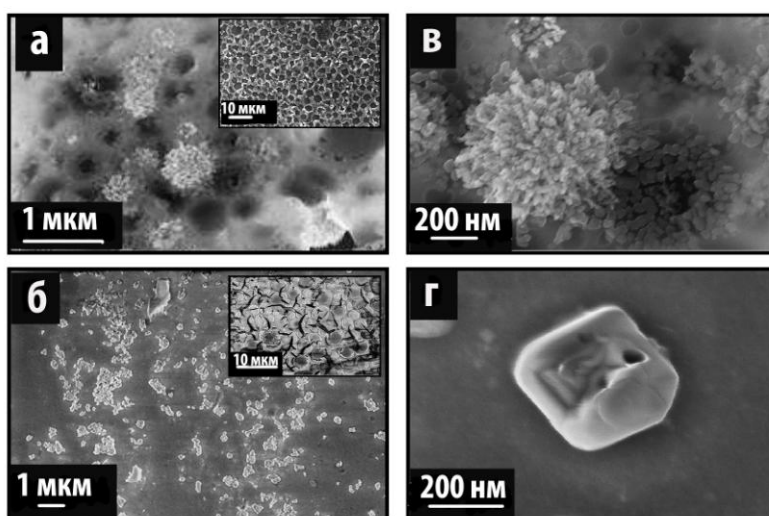


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхности нанокompозитной плёнки SiO₂CuO_x: масштаб 1 мкм (а), 200 нм (в), нанокompозитной плёнки SiO₂CuO_xSnO_y: масштаб 1 мкм (б), 200 нм (г). На вставках масштаб - 10 мкм

Нанокompозитная плёнка состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ имеет сглаженную поверхность с меньшим количеством пор большего размера $\sim 10\text{--}12$ мкм, (рис. 1, б) и хорошо диспергированными кристаллитами с размерами в диапазоне $150\text{--}500$ нм (рис. 1, з).

Для определения вариаций элементного состава, в зависимости от морфологических особенностей плёнок методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием аналитической системы микроанализа INCA ENERGY 450/XT (*Oxford Instruments*) был проведён анализ в различных точках поверхности. Результаты измерений показали, что содержание меди выше в кристаллитах, чем в области матрицы: соотношение $\text{Cu}:\text{Sn} \approx 2.85$, в то время как содержание олова выше в области матрицы, чем в области кристаллитов: соотношение $\text{Cu}:\text{Sn} \approx 0.91$.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ARL X'TRA. Дифрактограммы показали, что наряду с фазами SiO_2 , Cu_2O , CuO и CuSiO_3 в образце SiO_2CuO_x [2 - 3], в образце $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ образуются фазы SnO_2 и SnO . Таким образом, в результате формирования нанокompозитной плёнки $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ не наблюдается образование новых смешанных фаз $\text{CuO}:\text{SnO}$.

Для исследования локальной атомной и электронной структур плёнки $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ на различных глубинах образца мы использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, дающую информацию о химическом состоянии атомов Cu и Sn в поверхностных слоях до ~ 5 Å, спектроскопию поглощения в мягкой (до глубины ~ 50 Å) и жёсткой рентгеновской области. Экспериментальные спектры зарегистрированы [A5] с использованием мягкого - в российско-немецкой лаборатории (RGL) и жёсткого рентгеновского излучения - на станции КМС-2 синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия). Для исследования изменений химического состояния атомов металла на поверхности плёнок в результате добавления олова в медьсодержащий раствор [A4] были зарегистрированы (рис. 2) рентгеновские фотоэлектронные спектры в области энергий линий $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Sn}3d_{5/2}$.

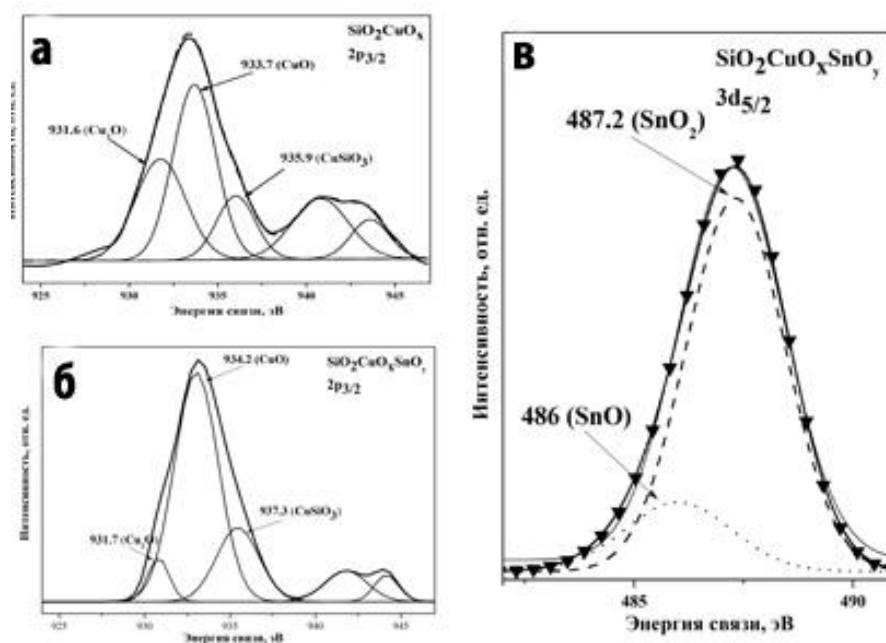


Рисунок 2 – Разложение основных компонент XPS линий: $\text{Cu}2p_{3/2}$ SiO_2CuO_x (а) и $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ (б); $\text{Sn}3d_{5/2}$ линия $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ (в)

Наличие сателлитных структур в $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектрах обоих составов подтверждает присутствие [4] ионов меди Cu^{2+} в них. Однако широкие пики с плечами в низкоэнергетической области, отсутствие явного расщепления сателлитных линий может свидетельствовать о наличии [5] нескольких оксидных состояний меди в исследуемых образцах. Наш анализ этих линий с использованием разложения смешанными функциями Гаусса показал наличие трёх компонент в спектрах обоих соединений, которые согласно работе [6], могут быть отнесены к оксиду двухвалентной меди CuO , оксиду одновалентной меди Cu_2O и сложному оксиду двухвалентной меди CuSiO_3 . Сдвиг на 0,4 эВ компоненты, соответствующей CuO , в область высоких энергий, по сравнению с CuO (934,2 эВ), характерен [7] для соединения $\text{SnO}_2:\text{CuO}$. Сопоставление площадей под компонентами разложения спектров показало, что при добавлении атомов Sn вклад ионов Cu^{1+} уменьшается с одновременным увеличением вклада Cu^{2+} .

Разложение спектра XPS соответствующего $3d_{5/2}$ состояниям олова, показало (рис. 2, в) наличие компонент при 486,0 и 487,2 эВ, которые могут быть отнесены, соответственно, к SnO и SnO_2 . Низкая энергия связи (~ 486 эВ) может свидетельствовать [8] об образовании SnO , покрытого SnO_2 . Для

определения изменений в оксидном состоянии и локальном атомном окружении атомов меди нанокompозита SiO_2CuO_x при добавлении атомов Sn был использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения. Появление пиков **c** и **d** в спектрах NEXAFS за $\text{Cu}L_{2,3}$ краем обоих образцов (рис. 3, *a*) говорит о присутствии ионов Cu^{1+} , в то время как основные пики соответствуют Cu^{2+} . Анализ площадей под этими пиками показал уменьшение содержания ионов Cu^{1+} с добавлением Sn, при одновременном росте содержания Cu^{2+} .

Анализ XANES спектров исследуемых композитных плёнок и стандартных соединений за $\text{Cu}K$ -краем в наших работах [A1, A6] показал, что по форме и энергетическому положению особенностей их спектры (рис. 3, *б*), в основном, схожи друг с другом и со спектрами CuO и CuSiO_3 .

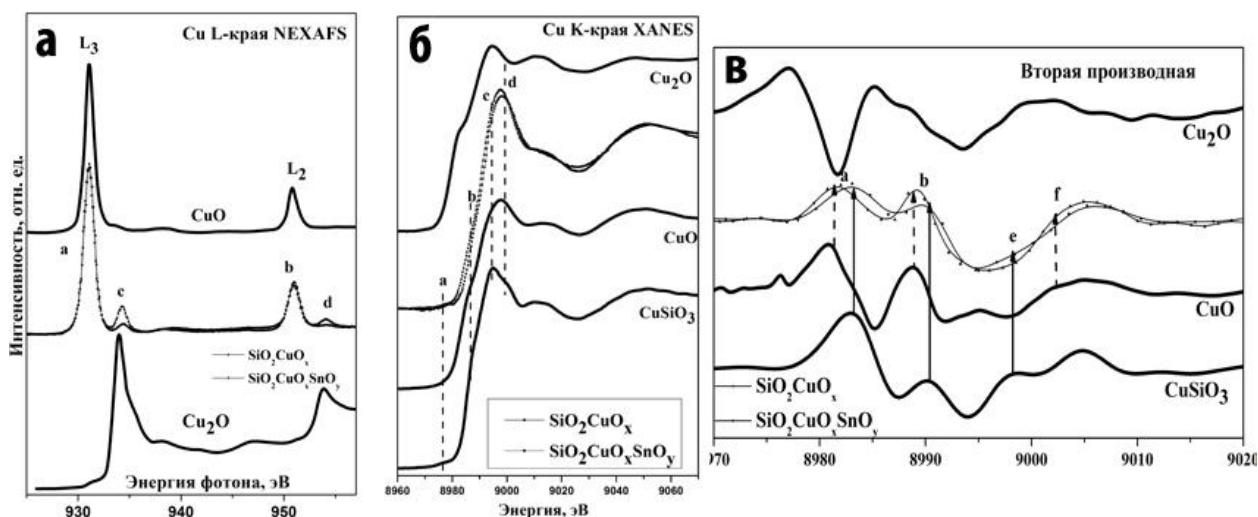


Рисунок 3 - NEXAFS $\text{Cu}L_{2,3}$ -края (*a*) и XANES $\text{Cu}K$ -края (*б*) и их производные (*в*) нанокompозитных пленок состава SiO_2CuO_x и $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ в сопоставлении со стандартными соединениями

Основные различия мы наблюдали в энергетическом диапазоне 8970...9010 эВ, анализ производных в котором показал, что спектры обеих плёнок SiO_2CuO_x и $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ являются суперпозицией вкладов от CuO и CuSiO_3 . При введении олова увеличивается вклад от спектра CuSiO_3 , о чём говорят энергетическое положение и перераспределение интенсивностей пиков **a** и **b** (см. рис. 3, *б*), появление особенности **e** на спектре $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$, по сравнению со спектром SiO_2CuO_x . Это может быть обусловлено тем, что процесс связывания $\text{Cu} - \text{Si}$ начинается в золе.

Добавление в золь атомов Sn препятствует разрушению этой связи и после термической обработки в плёнке увеличивается содержание фазы CuSiO_3 . Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что CuO и CuSiO_3 образуются по всему объёму плёнки, а не только на её поверхности, в то время как содержание Cu_2O в её объёме практически не наблюдается. Изложенное выше и доказывает *первое научное положение*.

Из анализа экспериментальных спектров XANES за CuK -краем обеих плёнок в нашей работе [А6] следует, что локальное окружение ионов меди незначительно изменяется при введении атомов Sn в образец SiO_2CuO_x , но этот анализ не отражает взаимодействий между атомами Cu и Sn. Для проверки возможных вариантов образования химических связей между ними, мы теоретически интерпретировали экспериментальные спектры XANES за CuK -краем образца $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$. Было сделано предположение о локальном окружении ионов меди, аналогичном сплавам Cu:Sn.

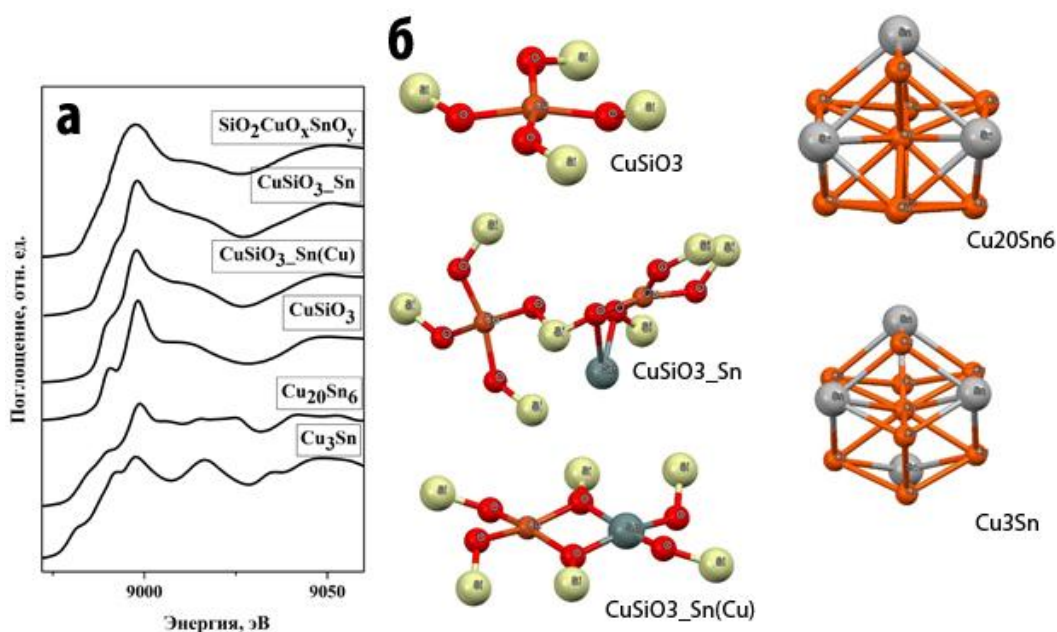


Рисунок 4 – Сравнение экспериментального XANES спектра за CuK -краем нанокompозита $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ с теоретическими спектрами модельных соединений (a) и структуры рассчитанных модельных соединений (б)

Вторая наша гипотеза заключалась в том, что атомы олова могут встраиваться в кристаллическую структуру CuSiO_3 . Поэтому нами определён ряд модельных соединений: Cu_3Sn , $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$, $\text{CuSiO}_3\text{-Sn}$ – модель, в которой в

междоузлие CuSiO_3 добавлен атом Sn, $\text{CuSiO}_3\text{-Sn}(\text{Cu})$ – модель, в которой атом Cu заменен на атом Sn (рис. 4, б), для которых были рассчитаны спектры XANES. Эти спектры для моделей сплавов $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ и Cu_3Sn , рассчитанные в полном потенциале методом конечных разностей в программном комплексе FDMNES (рис. 4, а), не согласуются с экспериментальным спектром нанокompозита $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$. Лучшее согласие с экспериментом показывает модель $\text{CuSiO}_3\text{-Sn}$, в которой добавлен атом Sn в ближайшее к поглощающему атому Cu междоузлие. Таким образом, проведённые исследования показали, что согласно данным рентгеновской дифракции, атомы Cu и Sn образуют в составе нанокompозита $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ отдельные фазы оксидов и не наблюдается формирования фаз, в состав которых входят атомы и Sn, и Cu. Кроме этого, отдельные атомы Sn встраиваются в междоузлия образующегося соединения CuSiO_3 , что подтверждается данными рентгеновской спектроскопии поглощения. Полученные результаты позволили сформулировать *второе научное положение*, выносимое на защиту.

Далее приведены результаты исследований реактивности газового сенсора по отношению к газу NO_2 на основе плёнок $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ и SiO_2CuO_x в диапазоне концентраций 1...70 ppm при температуре в 170°C . Определено, что добавление олова в состав нанокompозита SiO_2CuO_x позволяет расширить диапазон определяемых концентраций, но реактивность сенсора (S) по отношению к газу NO_2 для плёнки SiO_2CuO_x выше, чем для плёнки $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$.

Третий раздел описывает морфологию, локальную атомную и электронную структуру медьсодержащих нанокompозитных плёнок CuO_x с органической матрицей, отожжённых при различных температурах, описана технология их синтеза, методы и параметры их экспериментальных исследований, теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения, обсуждены математические подходы к образованию фракталоподобных структур на основе моделей диффузионно-лимитирующей и кластер-кластерной агрегации.

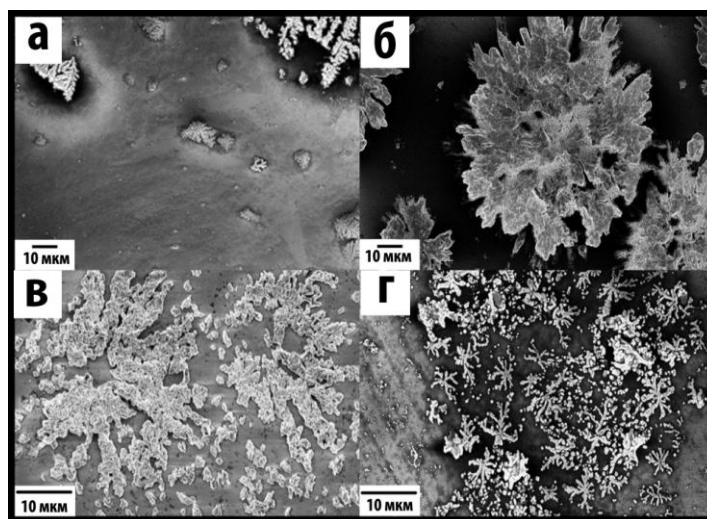


Рисунок 5 – РЭМ изображения поверхности нанокompозитных плёнок CuO_x с органической матрицей, высушенных при 150°C (а) и отожжённых при 250°C (б); 350°C (в) и 500°C (г)

Нанокompозитные тонкие плёнки состава CuO_x с органической матрицей были синтезированы по золь-гель технологии. Золь был получен путём растворения 3 вес. % CuCl_2 в смеси 10 мл этанола и дистиллированной воды, после чего добавлялась лимонная кислота с концентрацией 10 вес. %. Далее образцы на кремниевых подложках с нанесённым на них раствором высушивали в течение одного часа при 150°C , а затем отжигали при разных температурах 250°C , 350°C и 500°C (в нашей работе [A2] они обозначены как S_150, S_250, S_350 и S_500, соответственно).

Наши исследования морфологии методом электронной микроскопии поверхности образцов, отожжённых при различных температурах [A3], показали эволюцию формы (рис. 5) образующихся в них кристаллитов, расположенных на поверхности плёнок, в зависимости от термической обработки. При определении фазового состава методом рентгеновской дифракции в режиме скользящего падения с использованием дифрактометра ARL X'TRA было обнаружено, что дифрактограммы образцов S_150 и S_250, как и дифрактограммы S_350 и S_500 имеют (рис. 6) одинаковый набор пиков, при этом пики образца S_250 обладают более высокой интенсивностью. Расшифровка дифрактограмм в нашей работе [A6] позволила установить содержание фазы $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, которая может быть

реализована в образце S_150 в форме атакамита, паратакамита или клиноатакамита; фазы $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ или CuCl_2 – в образце S_250; фазы CuO и следовые количества фазы CuCl_2 - в образцах S_350 и S_500. Более точный анализ дифрактограмм был затруднен, ввиду большой ширины и перекрывания дифракционных пиков в дифрактограммах.

Оксидное состояние и локальная атомная структура окружения атомов меди на различных этапах образования кристаллитов была исследована нами в работах [A8, A9] методом рентгеновской спектроскопии поглощения за CuK -краем в режиме скользящего падения, по выходу флуоресценции, на станции КМС-2 (BESSY II, Берлин, Германия).

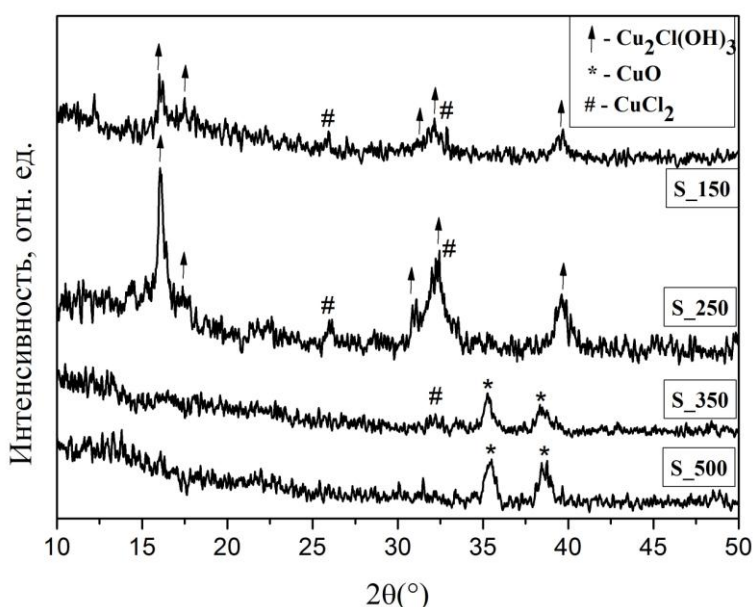


Рисунок 6 – Дифрактограммы образцов S_150, S_250, S_350 и S_500

Сопоставление экспериментальных спектров XANES образцов, полученных при различных температурах отжига со спектрами стандартных соединений показало, что локальное окружение атомов Cu существенно изменяется при переходе (рис. 7) от 250 к 350°C. Чувствительность спектров XANES к различиям в локальном окружении меди в атакамите, паратакамите и клиноатакамите позволила определить формирование $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ в форме атакамита при температурах отжига 150°C. Сходство спектров S_350 и S_500 со спектром CuO , говорит об образовании фазы двухвалентного оксида меди в плёнках, отожжённых при 350 и 500°C, что согласуется с данными

дифракции. Однако, анализ первых производных в области края поглощения показал некоторые различия спектров исследуемых образцов со спектрами стандартных соединений, а именно, сдвиг края поглощения на 0,7 эВ в область высоких энергий, появление новых особенностей **a** и **b** для образцов S_150 и S_250; сдвиг края поглощения на 0,5 эВ в область низких энергий для образцов S_350 и S_500. Данный результат может свидетельствовать о присутствии в образцах ионов меди с различным локальным окружением и согласуется с результатами, полученными при моделировании в работах [A2, A8, A9] формы кристаллитов.

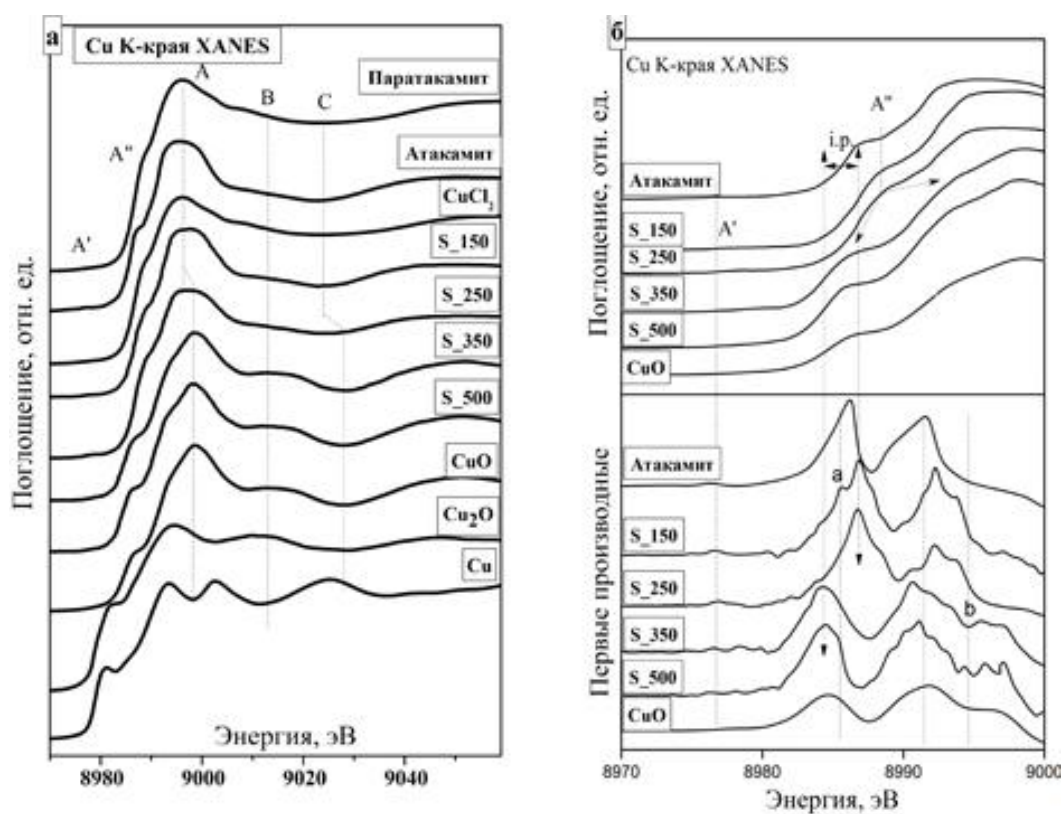


Рисунок 7 – Экспериментальные спектры XANES за CuK -краем нанокompозитных пленок состава CuO_x в органической матрице после термической обработки и стандартных соединений (а), края поглощения и их первая производная (б)

Для уточнения локального окружения меди на каждой стадии термической обработки нанокompозитных плёнок было проведено теоретическое моделирование спектров XANES за K -краем меди. Для теоретического моделирования были использованы следующие модели: на основе данных рентгеновской дифракции построена модель $Cu_2Cl(OH)_3$ со

структурой атакамита; высокая концентрация в исходном растворе CuCl_2 , может приводить к встраиванию небольшого количества ионов меди в хелатные комплексы лимонной кислоты, поэтому в качестве модели использована структура хелата состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$. При 200°C начинается разложение $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ с образованием CuCl_2 , поэтому структура этого соединения была использована в качестве модели; в качестве моделей была использована структура соединений гидроксихлорида меди CuOHCl и гидрокарбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, возможность формирования которых предполагалась при данных параметрах синтеза. Определение изменений в локальном окружении меди на разных этапах синтеза проводилось сопоставлением (рис. 8) экспериментальных спектров с линейной комбинацией спектров моделей при варьировании статистических весов. Критерием согласия экспериментальных и теоретических спектров выступал R -фактор.

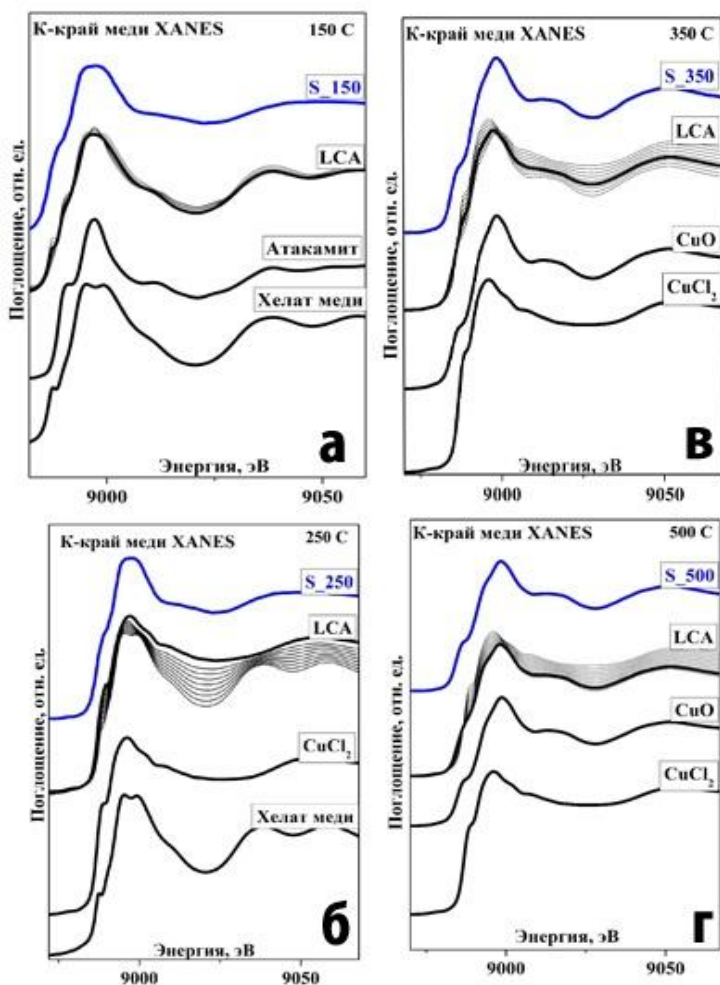


Рисунок 8 - Сопоставление теоретических спектров XANES за CuK -краем и их линейной комбинации для ряда модельных соединений с экспериментальными спектрами нанокomпозитных плёнок, отожженных при 150°C (а), 250°C (б), 350°C (в) и 500°C (г)

На основе совместного анализа данных сканирующей электронной микроскопии и результатов рентгеноспектральных исследований была предложена модель формирования кристаллитов на поверхности нанокомпозитной пленки состава CuO_x с органической матрицей. При температуре отжига в 150°C (см. рис.8, *a*), избыточное содержание ионов меди в исходном растворе приводит к формированию $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ в форме атакамита, а карбоксильные группы лимонной кислоты участвуют в образовании хелатных «ядер» – с локальным окружением меди аналогичным $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$. Лучшее согласие эксперимента и теории было достигнуто при соотношении весов спектров XANES в линейной комбинации атакамита и хелата 0,35/0,65, соответственно. В результате этих реакций образуются редкие кристаллические структуры случайного характера (см. рис. 5, *a*).

Сопоставление экспериментального и линейной комбинации теоретических спектров XANES показало, что при температуре 250°C образуются соединения CuCl_2 и хелата меди $\text{C}_4\text{H}_8\text{CuO}_5$, причём лучшее согласие эксперимента и теории было достигнуто при соотношении весов CuCl_2 и хелата 0,9/0,1, соответственно. Это объясняется тем, что при температурах выше 200°C начинается разложение $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ с образованием CuCl_2 , выгорание органической составляющей. Так как в дополнение к этому происходит удаление молекул воды химически не связанных с полимером, в совокупности эти процессы приводят к уплотнению вещества и образованию кристаллитов (см. рис. 5, *б*) в виде «цветов Эдена». Дальнейшее увеличение температуры до 350° и 500°C ведёт к продолжению разложения органической составляющей, удалению химически связанных молекул воды, выгоранию хлора и образованию фазы CuO . Соотношение фаз CuCl_2/CuO , определённое в работе [A7] из линейной комбинации спектров XANES для температур отжига $T = 350$ и 500°C (см. рис. 8, *в*, *г*) составляет 0,4/0,6 и 0,2/0,8, соответственно. Испарение и выгорание большей части вещества приводит к уменьшению размера кристаллитов и их реорганизации (см. рис.5, *в*, *г*) на поверхности плёнки.

Затем приведены данные зависимости коэффициента газовой чувствительности нанокompозитов с различной температурой отжига от концентрации NO_2 . *Третье* научное положение, выносимое на защиту, следует из приведённых выше результатов.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в работе:

1. Для медьсодержащих нанокompозитных пленок с кремниевой матрицей состава SiO_2CuO_x и $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ получены изображения поверхности методом растровой электронной микроскопии, экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за $L_{2,3}$ - и K -краями меди, $\text{Cu}2p$ и $\text{Sn}3d$ рентгеновские фотоэлектронные спектры, энергодисперсионные спектры в различных точках образца, рентгеновские дифрактограммы.

2. Показано, что введение олова в состав нанокompозитной пленки SiO_2CuO_x приводит к кардинальным изменениям в его морфологии: происходит сглаживание поверхности пленки и изменение формы и размера кристаллитов на ее поверхности.

3. По данным рентгеновской дифракции определено, что нанокompозит состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ образован кристаллическими фазами SiO_2 , Cu_2O , CuO , CuSiO_3 , SnO и SnO_2 . При этом смешанные фазы, содержащие и медь, и олово, не образуются.

4. По данным энергодисперсионного анализа проведенного в различных микрообластях нанокompозита состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ установлено, что в состав и наночастиц и матрицы входят как медь, так и олово. При этом содержание меди в наночастице выше, чем в матрице, а олова выше в матрице, чем в наночастице.

5. Исследования химического состояния меди и олова в нанокompозите состава $\text{SiO}_2\text{CuO}_x\text{SnO}_y$ методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии поглощения показали, что олово находится в четырехвалентном (SnO_2) и двухвалентном (SnO) состояниях, а медь в

двухвалентном (CuO и CuSiO_3) и одновалентном (Cu_2O) состояниях; отдельные атомы олова встраиваются в междоузлие образующегося соединения CuSiO_3 ; по мере продвижения вглубь образца содержание одновалентных ионов меди уменьшается.

6. Для медьсодержащих нанокompозитов с органической матрицей состава CuO_x получены изображения поверхности методом растровой электронной микроскопии, в режиме скользящего падения экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за K -краями меди и дифрактограммы при различных температурах отжига.

7. Зависимость морфологии медьсодержащих металлоорганических нанокompозитов состава CuO_x от температуры их отжига имеет эволюционный характер: с увеличением температуры отжига стохастические структуры преобразуются в упорядоченные, покрывающие всю поверхность пленки сетью нанокристаллитов.

8. Совместные экспериментальные исследования методами рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения и теоретическое моделирование спектров рентгеновского поглощения за K -краем меди нанокompозитных пленок состава CuO_x позволили установить, что при температурах отжига до 150°C в состав пленки входят: фазы атакамита ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) и хелата меди. При увеличении температуры отжига до 250°C происходит распад атакамита, в связи с чем в состав нанокompозитов входят: CuCl_2 , а также неразложившийся хелат меди. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 350°C и 500°C ведет к выгоранию оставшейся органической части и последовательному увеличению доли фазы CuO в структуре нанокompозитов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plugotarenko, N. Preparation of sols from water-alcohol solutions of tetraethyl orthosilicate and SnCl_4 and the effect of sol composition on the surface morphology of sol-gel films / N.K. Plugotarenko, A.N. Korolev, V.V. Petrov, T.N. Nazarova // *Inorganic Materials*. – 2007. – V. 43. – P. 1010-1014.
2. Morales, J. J. An in situ XAS study of Cu/ZrO catalysts under de-NO reaction conditions / Morales, A. Caballero, J. P. Holgado, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 106. – P. 295-301
3. Park, J. Spectroscopic and Morphological Investigation of Copper Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering at Various Oxygen Ratios / J. Park, K. Lim, R. D. Ramsier, Y.C. Kang // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2011. – V. 32. – P. 3395-3399
4. Chuvenkova, O. XANES and XPS investigations of surface defects in wire-like SnO_2 crystals. / O. A. Chuvenkova, E. P. Domashevskaya, S. V. Ryabtsev, Y. A. Yurakov, A. E. Popov, D. A. Koyuda, D. N. Nesterov, D. E. Spirin, R. Y. Ovsyannikov, S. Y. Turishchev // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – P. 153-161
5. Majid, A. Characterization of CuO phase in SnO_2 -CuO prepared by the modified Pechini method / A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Kingston, M. Post, J. Margeson, G. J. Gardner // *Journal of Sol-Gel Science and Technolog.* – 2010. – V. 53. – P. 390-398
6. Wetchakun, T. Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis / T. Wetchakun, N. Samerjai, C. Tamaekong, C. Liewhiran, V. Siriwong, A. Kruefu, A. Wisitsoraat, S. Tuantranont, S. Phanichphant // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2011. – V. 160. P. 580 – 594
7. Majid, A. Characterization of CuO phase in SnO_2 -CuO prepared by the modified Pechini method / A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Kingston, M. Post, J. Margeson, G. J. Gardner // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2010 – V. 53 – P. 390-398
8. Чувенкова, О. А. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO_2 методами XANES и XPS / О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, А.Е. Попов, Д.А. Коюда, Д.Н. Нестеров, Д.Е. Спирин, Р.Ю. Овсянников, С.Ю. Турищев // *Физика твердого тела* – 2015 – Том 57.1 – С. 145-152
9. Tretyakov, Y. Iron Nanowires in the mesoporous Silica Matrix / Y.D. Tretyakov, A. V. Lukashin, K.S. Napolsii, A.A. Eliseev // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 272. – P. 1609-1611

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

A1. Yalovega, G. E. Morphology, Atomic and Electronic Structure Metal Oxide Nanocomposites and Thin Films / G.E.Yalovega, V.A.Shmatko, A.O.Funik, M.M. Brzhezinskaya // *Advanced Materials. Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*», Series «Springer Proceedings in Physics». – 2016. - V. 175. – P. 299-315

A2. Yalovega, G. E. Mechanism of the formation of copper-containing fractal-like crystallites in metal-organic thin films: Shape simulation and XANES analysis / G. Yalovega, T. Myasoedova, A. Funik, N. Plugotarenko, M. Brzhezinskaya, A. Bahmatskaya // *Phys. Status Solidi B*. – 2016. – V. 253-11. – P. 2217-2224

A3. Yalovega, G. Copper-oxide metalorganic nanocomposite: morphological and X-ray spectroscopy studies / G. Yalovega, A. Funik, T. Myasoedova, M. Brzhezinskaya // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 712. - P. 012055 (1–4)

A4. Myasoedova, T. N. SiO₂CuO_x films for nitrogen dioxide detection: Correlation between technological conditions and properties /T.N. Myasoedova, G.E. Yalovega, V.A. Shmatko, A.O. Funik, V.V. Petrov // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 230. – P. 167–175

A5. Myasoedova, T. N. Properties of SiO₂CuO_x Films for Nitrogen Dioxide Detection. / T.N. Myasoedova, G.E.Yalovega, V.V.Petrov, O.V. Zablude, V.A.Shmatko, A.O.Funik // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 834-836. – P. 112-116

A6. Фуник, А. О. Морфология и структура металлоксидных нанокompозитных материалов с различными типами матриц: сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения / А. О. Фуник, В.А. Шматко, Т. А. Михайлова, Н. М. Невзорова, Т.Н. Мясоедова, Н.В. Смирнова, Г. Э. Яловега //Труды 5 Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» – 2016. – Т. 2. – С. 221–224.

A7. Фуник, А. О. Моделирование процессов формирования кристаллических фрактальных структур CuO_x в тонких металлорганических пленках / Фуник А.О., Бахмацкая А.И., Михайлова Т.А., Лыжина В. А., Чечеватов А. И., Яловега Г.Э // *Материалы 22 Всероссийской научной конференции студентов-физиков, 21-28 апреля 2016 г., Ростов-на-Дону – Таганрог*. – 2016. – С. 378.

A8. Yalovega, G. X-ray spectroscopy in investigation of atomic and electronic structure copper-containing nanocomposite materials: correlation

between the morphology and structure / G. Yalovega, A. Funik, N. Nevzorova, V. Shmatko // SCTE-2016, Zaragoza (Spain). – 2016. – P. 105-106.

A9. Фуник, А. О. Исследование локальной атомной структуры металлоорганических фрактальных кристаллитов CuO_x методами XANES / А. О. Фуник, Г. Э. Яловега // Сб. материалов 50 Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, 14-19 марта 2016 г., Санкт-Петербург. – 2016. – С. 146.

A10. Yalovega, G. Metal oxide nanocomposites: morphological and X-ray spectroscopy studies / G. Yalovega, V. Shmatko, T. Myasoedova, M. Brzhezinskaya, N. Smirnova, A. Funik, E. Bogoslavskaya // 16th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Karlsruhe, Germany. – 2015.

A11. Funik, A. O. Morphological Spectroscopic Investigation of CuO_x organo-metallic thin films / A. O. Funik, T. N. Myasoedova, Y. V. Grishina, G.E.Yalovega // 2015 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Application” PHENMA-2015. – 2015. – P. 88-89.

A12. Myasoedova, T. N. Composite SiO_2CuO_x films for nitrogen dioxide detection technological conditions, properties, structure / T. N. Myasoedova, V.A. Shmatko, V.V.Petrov, O. V. Zabluda, A. O. Funik, G.E.Yalovega // 2013 International Symposium on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (PHENMA 2013). – 2013. – P. 111-112.

A13. Яловега, Г. Э. Нанокompозитные пленки SiO_2CuO_x : структура и свойства / Яловега Г.Э., Мясоедова Т.Н., Шматко В.А., Петров В.В., Заблуда О.В., Фуник А. О. // Конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (РЭСХС-21), Новосибирск, Россия, 7–11 октября 2013 года. – 2013. – С. 118.

A14. Фуник, А. О. Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO_2CuO_x : фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения / А. О. Фуник // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием “Инновации в материаловедении”, Институт металлургия и материаловедения им. А.А.Байкова, РАН, г. Москва, 3-5 июня 2013 года. – 2013. – С. 356.