



Получено: 8.03.2023 г. | Принято: 15.03.2023 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.2.132.137>

Научная статья

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЛЕНОК ОКСИДА НИКЕЛЯ И ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА

А.В.Смирнов¹, инженер, ORCID: 0000-0003-2424-8142 / fizteh21@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрен эксперимент по синтезу полупроводниковых пленки оксида никеля и композитов пленок оксида никеля с линейно-цепочечным углеродом в качестве сенсорных элементов относительной влажности. Проведены соответствующие измерения, дан анализ механизма чувствительности нанокompозитов NiO/ЛЦУ, описывающий увеличение электропроводимости (уменьшение сопротивления) пленочных структур от влажности.

Ключевые слова: наноматериалы, сенсоры влажности резистивного типа, пленки никеля, пленки ЛЦУ

Для цитирования: А.В. Смирнов. Синтез и исследование нанокompозитов пленок оксида никеля и линейно-цепочечного углерода. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 2. С. 132-137. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.2.132.137>

Received: 8.03.2023 | Accepted: 15.03.2023 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.2.132.137>

Original paper

SYNTHESIS AND STUDY OF NICKEL OXIDE AND LINEAR-CHAIN CARBON FILM COMPOSITES

A.V.Smironov¹, Engineer, ORCID: 0000-0003-2424-8142 / fizteh21@yandex.ru

Abstract. This paper considers an experiment on the synthesis of semiconductor nickel oxide films and composites of nickel oxide films with linear-chain carbon as relative humidity sensor elements. Appropriate measurements have been carried out, and an analysis of NiO/LCC nanocomposites sensitivity mechanism, which describes increasing electrical conductivity (decreasing resistance) of film structures with humidity has been given.

Keywords: nanomaterials, resistive humidity sensors, Ni films, LCC films

For citation: A.V. Smirnov. Synthesis and study of nickel oxide and linear-chain carbon film composites. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 2. PP. 132-137. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.2.132.137>

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова", Чебоксары, Россия / The Federal State Educational Establishment of Higher Professional Education "The Chuvash state university named after I. N. Ulyanov", Cheboksary, Russia



ВВЕДЕНИЕ

Влажность является важным параметром в самых разных областях науки и техники. Датчики влажности нашли широкое применение в различных областях (сельское хозяйство, медицина, промышленность) и предназначены для контроля оптимальных условий (хранение сельхозпродукции 85-95%, жилые помещения 40-45 % и т.д.).

В настоящее время для измерения относительной влажности применяется несколько технологий, использующих свойство различных структур изменять свои физические параметры (емкость, сопротивление, проводимость) в зависимости от степени насыщения водяным паром. Для существующих датчиков влажности имеются такие недостатки, как длительное время восстановления поверхности после нескольких циклов адсорбция-десорбция молекул воды, относительно малая чувствительность.

Для получения превосходных газочувствительных свойств получают металлооксидные наноматериалы с высоким отношением площади поверхности к объему, необходимым для лучшего явления адсорбции/десорбции анализируемого газа.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На стеклянные подложки методом терморезистивного испарения в вакууме на вакуумной установке "УВР-3М" при давлении порядка 10^{-2} - 10^{-3} Па осаждались пленки меди, далее в печи МИМП-ВМ образцы отжигались в атмосфере воздуха при температуре 250 °С в течение 20 мин и при температуре 400 °С. Для другой группы образцов для получения металлоксид-углеродных систем на подложки наносились пленки меди и затем ионно-плазменным синтезом осаждались пленки линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) [1] и термически окисдировались в печи при температуре 400 °С. Структура пленок ЛЦУ состоит из множества слоев, каждый из которых состоит из цепочек углеродных атомов в sp^1 -гибридизации, ориентированных нормально к поверхности слоя. Цепочки объединены силами Ван-дер-Ваальса в гексагональную структуру с расстоянием между ними около 5 Å. Цепочки изогнутые, на концах изгибов которых происходит присоединение атомов водорода. Наличие делокализованных электронов, принадлежащих всей молекуле ЛЦУ, обеспечивает металлическую проводимость вдоль цепочки. Отсутствие связи между цепочками делает пленку в перпендикулярном направлении диэлектриком. Это уникальное электрическое свойство пленки – рекордная анизотропия электрических свойств.

INTRODUCTION

Humidity is an important parameter in many different fields of science and technology. Humidity sensors are widely used in various fields (agriculture, medicine, industry) and are designed to control optimum conditions (storage of agricultural products 85-95%, living quarters 40-45%, etc.).

Several technologies are currently used to measure relative humidity, using property of different structures to change their physical parameters (capacitance, resistance, conductivity) depending on degree of saturation with water vapour. For existing moisture sensors, there are disadvantages such as long surface recovery times after several cycles of adsorption-desorption of water molecules and relatively low sensitivity.

In order to achieve excellent gas sensing properties, metal oxide nanomaterials with a high surface area to volume ratio, necessary for better adsorption/desorption phenomena of the analysed gas, are produced.

RESEARCH METHODS

Copper films were deposited on glass substrates by thermoresistive evaporation in vacuum at UVR-3M vacuum apparatus at pressure of 10^{-2} - 10^{-3} Pa, then the samples were annealed in MIMP-VM oven at 250 °C for 20 minutes and at 400 °C. For another group of samples to produce metal oxide-carbon systems, copper films were deposited on substrates and then linear-chain carbon (LCC) films were deposited by ion-plasma synthesis [1] and thermally oxidized in an oven at 400 °C. The structure of LCC films are the multiple layers, each consisting of chains of sp^1 -hybridized carbon atoms oriented normally to the layer surface. The chains are joined by Van der Waals forces into a hexagonal structure with a spacing between them of about 5 Å. The chains are curved were hydrogen atoms attached at the ends of the bends. The presence of delocalised electrons belonging to the whole LCC molecule ensures metallic conductivity along the chain. The lack of bonding between the chains makes the film a dielectric in perpendicular direction. This unique electrical property of the film is its record-breaking anisotropy of electro-physical properties.

The experimental samples were nickel oxide films on K8 glass substrates, some of them were coated with 1000 Å thick line-chain carbon. The NiO films were obtained in two stages. The first stage was the production of nickel thin films. The second stage was the nickel films heat treatment (oxidation).

To carry out the first stage the method of thermal deposition in vacuum was applied. "UVR-3M" and

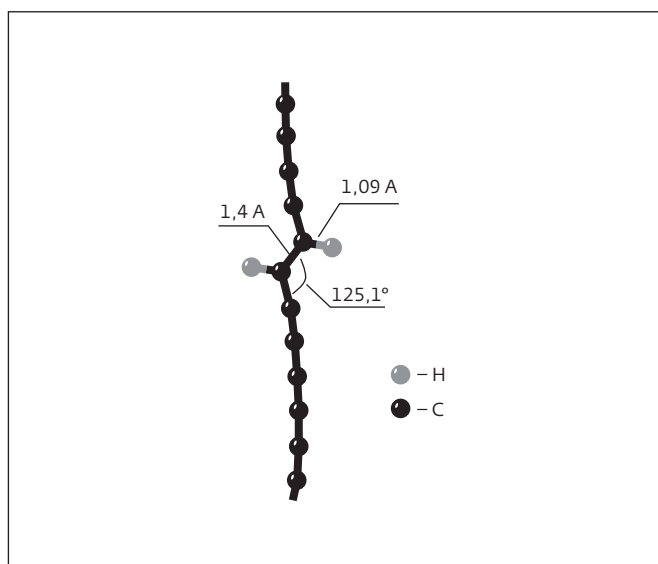


Рис.1. Уточненная модель углеродной цепочки ЛЦУ с включением атомов водорода на изгибах цепочки

Fig.1. Refined LCC carbon chain model with inclusion of hydrogen atoms at chain bends

Экспериментальными образцами являлись оксидные пленки никеля на стеклянных подложках марки К8, часть из которых была покрыта линейно-цепочным углеродом толщиной 1000 Å. Получение пленок NiO проходило в два этапа. Первый этап – получение тонких никелевых пленок. Второй этап – термическая обработка никелевых пленок (оксидирование).

Для осуществления первого этапа был применен метод термического осаждения в вакууме. Использовались установки "УВР-3М" и "У.В.Н.И.П.А." для осаждения в вакуумной камере при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па на подложки были нанесены тонкие пленки никеля. На втором этапе для термообработки использовалась печь МИМП-ВМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение сопротивления проводилось в зависимости от относительной влажности (RH%) при фиксированной температуре окружающей среды 25 °С. Все исследованные образцы датчиков показали снижение значений сопротивления при увеличении относительной влажности, что свидетельствует о том, что проводимость происходит главным образом на поверхности зерен и определяется адсорбированными молекулами воды [2]. Так, в работе [3] сопротивление CuO-NiO изменялось почти на три порядка при увеличении относительной влажности от 5 до 90%. Сопротивление изменяется в пористых оксидах с увеличением

"U.V.N.I.P.A." units were used for vacuum deposition at a pressure of 10^{-2} to 10^{-3} Pa onto substrates and thin films of nickel were deposited. In the second stage, a MIMP-VM furnace was used for heat treatment.

RESULTS AND DISCUSSION

Resistance measurements were carried out as a function of relative humidity (RH %) at a fixed ambient temperature of 25 °C. All of the sensor samples studied indicated decreasing of resistance values with increasing relative humidity, indicating that conductivity occurs mainly on the grains surface and is determined by adsorbed water molecules [2]. Thus in [3] resistance of CuO-NiO changed by almost three orders of magnitude with an increase in relative humidity from 5% to 90%. Resistance changes in porous oxides with increasing levels of humidity due to adsorption and capillary condensation of water. At low levels of humidity chemisorption occurs leading to formation of two surface hydroxyls with charge transfer occurring by a step-wise mechanism [4]. At high levels of humidity, water is physically adsorbed on top of the chemisorbed layer (Fig.3, 4). When the initial water molecules are adsorbed, each one is hydrogen-bonded to two ionised hydroxyl groups OH^- and the dominant charge carrier on the surface will be H_3O^+ . When more water vapour is adsorbed, the water molecules cluster, forming a liquid-like multi-layer film of hydrogen-containing water molecules, where each water molecule is only separately bound to a hydroxyl group. Since the dissociation of H_3O^+ into H_2O and H^+ is energetically advantageous, H^+ is the dominant charge carrier under high humidity conditions [5]. Given the model of carbon chain of LCC with inclusion of hydrogen atoms H at the bends of the chain (Fig.1), this would presumably give additional molecule adsorption centres and increase sensitivity of NiO/LCC film structures to humidity.

The samples obtained were tested for their gas-sensitive properties: in air atmosphere at varying humidity, in ethanol vapour, ammonia and carbon monoxide. The observed increase of conductivity (and hence sensitivity) is due to a combination of chemisorption, physical sorption and/or capillary condensation of water when relative humidity increases from 25 to 85 %. All of the tested sensor samples indicated decreasing of resistance values with increasing relative humidity, it is shown that conductivity occurred predominantly on the grain surface, which was regulated by adsorbed water molecules. The surface of most metal oxides is coated with hydroxyl groups, and affects humid atmosphere in such a way that water molecules are



уровня влажности из-за адсорбции и капиллярной конденсации воды. При низких уровнях влажности происходит хемосорбция, приводящая к образованию двух поверхностных гидроксидов с переносом заряда, происходящим с помощью скачкообразного механизма [4]. При высоких уровнях влажности вода физадсорбируется сверху хемосорбированного слоя (рис.3, 4). Когда адсорбируются исходные молекулы воды, каждая из них связана водородом с двумя ионизированными гидроксильными группами OH^- , и доминирующим на поверхности носителем заряда будет H_3O^+ . Когда адсорбируется еще больше паров воды, происходит кластеризация молекул воды, образуя жидкоподобную многослойную пленку водородсодержащих молекул воды, где каждая молекула воды только отдельно связана с гидроксильной группой. Поскольку диссоциация H_3O^+ в H_2O и H^+ энергетически выгодна, доминирующим носителем заряда в условиях повышенной влажности является H^+ [5]. Учитывая модель углеродной цепочки ЛЦУ с включением атомов водорода H на изгибах цепочки (рис.1), это предположительно даст дополнительные центры адсорбции молекул и увеличит чувствительность пленочных структур $\text{NiO}/\text{ЛЦУ}$ к влажности.

Полученные нами образцы были исследованы на газочувствительные свойства: в атмосфере воздуха при изменяющейся влажности, в парах этанола, аммиака и угарного газа. Наблюдаемое увеличение проводимости (и, следовательно, чувствительности) возникает благодаря сочетанию хемосорбции, физической сорбции и/или капиллярной конденсации воды при увеличении относительной влажности с 25 до 85%. Все исследуемые образцы датчиков показали снижение значений сопротивления при увеличении относительной влажности воздуха, показано, что проводимость происходила преимущественно на поверхности зерна, которая регулировалась адсорбированными молекулами воды. Поверхность большинства оксидов металлов покрыта гидроксильными группами и воздействует с влажной атмосферой таким образом, что с помощью водородной связи на ней далее адсорбируются молекулы воды (рис.2).

На рис.3 представлена чувствительность и диаграмма изменения электросопротивления пленочных структур NiO и $\text{NiO}/\text{ЛЦУ}$ от относительной влажности.

Чувствительность $S = (R_k - R_0/R_0) \cdot 100\%$ для образца NiO ($t = 400^\circ\text{C}$) на малых уровнях влажности незначительно выше (рис.4), чем у образца $\text{Ni} + \text{ЛЦУ}$ ($t = 400^\circ\text{C}$), при больших влажностях чувствительность $\text{Ni} + \text{ЛЦУ}$ ($t = 400^\circ\text{C}$) значительно

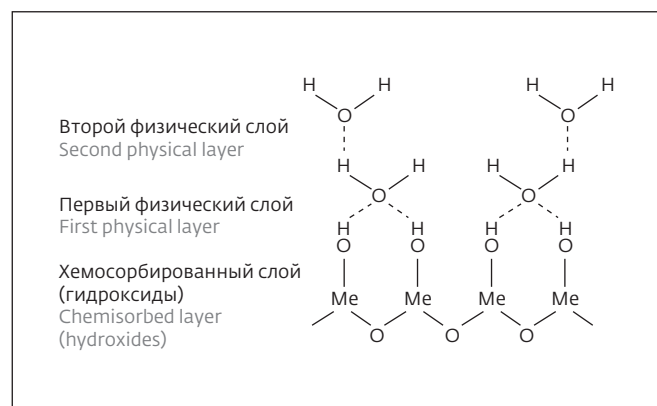


Рис.2. Хемадсорбция и физадсорбция в этапах осаждения паров воды

Fig.2. Chemisorption and physical adsorption in water vapour deposition

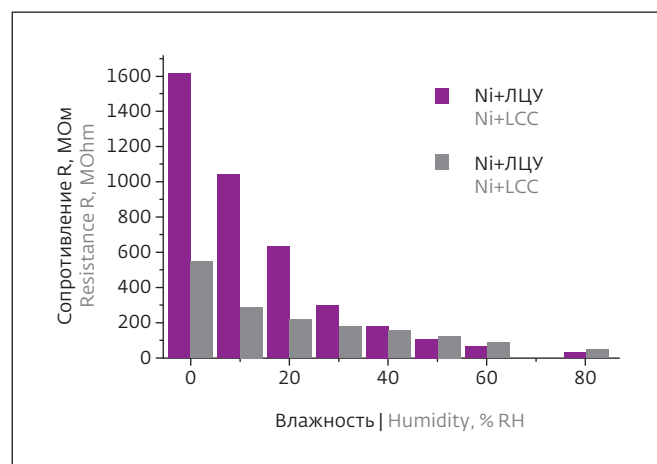


Рис.3. Диаграмма зависимости сопротивления от влажности для образцов: Ni ($t = 400^\circ\text{C}$) и $\text{Ni} + \text{ЛЦУ}$ ($t = 400^\circ\text{C}$)

Fig.3. Diagram of resistance vs humidity for samples: Ni ($t = 400^\circ\text{C}$) и $\text{Ni} + \text{LCC}$ ($t = 400^\circ\text{C}$)

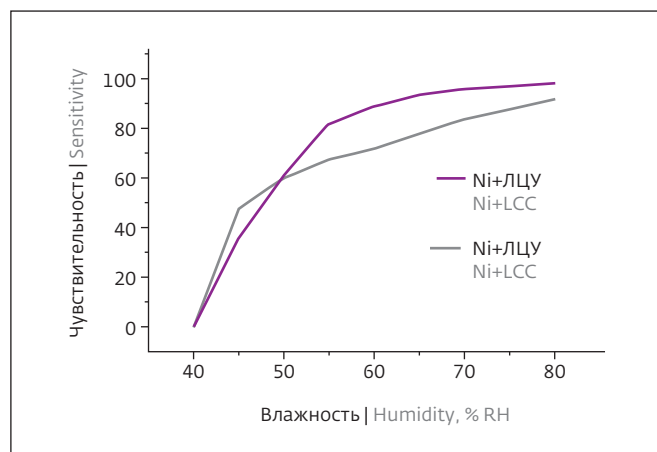


Рис.4. Зависимость чувствительность от влажности

Fig.4. Dependence of sensitivity on humidity

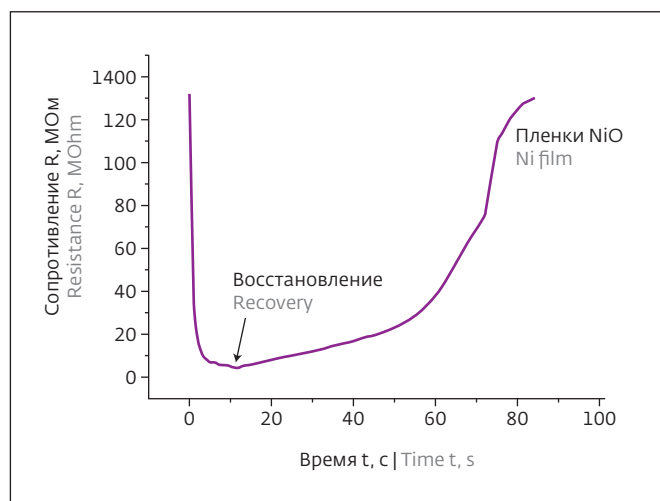


Рис.5. Рабочий цикл при 80% влажности для пленочной структуры для Ni (t_0 400 °C)

Fig.5. Operating cycle at 80% humidity for Ni film structure (t_0 400 °C)

больше. Соответственно отклик $k = R_k/R_0$ для образцов без ЛЦУ для уровня относительной влажности 40...85 RH% составил 1,9...12,2; для образцов с ЛЦУ – 1,6...54.

Исследуя рабочие циклы (рис.5, 6) полученных образцов при 80% влажности мы получили, что время отклика у образца Ni (t_0 400 °C) составляет 6 с, что превосходит показание образца Ni+ЛЦУ (t_0 400 °C) на 3 с. Рассматривая время восстановления, образец Ni+ЛЦУ (t_0 400 °C) показал двукратное превосходство над образцом Ni (t_0 400 °C), значения 35 с и 63 с соответственно (табл.2). Это говорит о том, что линейно-цепочечный углерод мало влияет на время отклика. Имеет большое значение на время восстановления

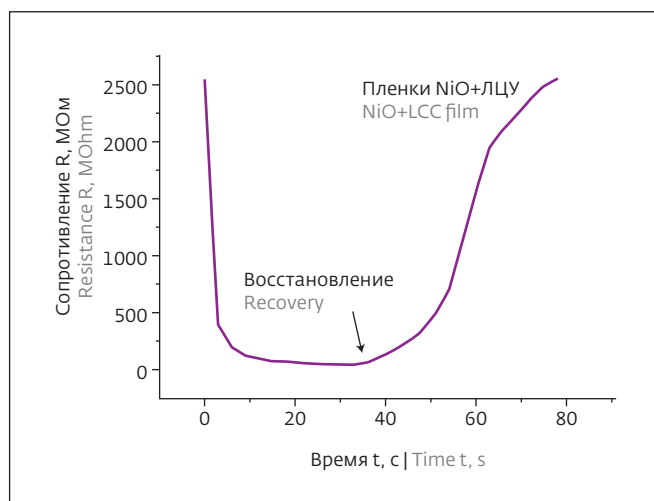


Рис.6. Рабочий цикл при 80% влажности для пленочной структуры для Ni+ЛЦУ (t_0 400 °C)

Fig.6. Operating cycle at 80% humidity for film structure for Ni+LCC (t_0 400 °C)

further adsorbed on it by means of hydrogen bonding (Fig.2).

Figure 3 presents sensitivity and diagram of the change in electrical resistance of NiO and NiO/LCC film structures as a function of relative humidity.

Sensitivity $S = (R_k - R_0/R_0) \cdot 100\%$ for NiO sample (t_0 400 °C) at low humidity levels is slightly higher (Fig.4) than that of Ni+LCC sample (t_0 400 °C), at higher humidity levels sensitivity of Ni+LCC (t_0 400 °C) is significantly greater. Correspondingly, the response $k = R_k/R_0$ for the non-LCC samples for a relative humidity level of 40...85 RH % was 1.9...12.2; for the samples with LCC it was 1.6...54.

Study of operating cycles (Fig.5, 6) of the samples obtained at 80% humidity, were obtained the

Таблица 1. Изменение сопротивления от влажности для образцов: Ni (t_0 400 °C) и Ni+ЛЦУ (t_0 400 °C)

Table 1. Change in resistance as a function of humidity for the samples: Ni (t_0 400 °C) и Ni+LCC (t_0 400 °C)

Влажность, %RH Humidity, %RH	40	45	50	55	60	65	70	80
Сопротивление R, МОм Ni (t_0 400 °C) Resistance R, MOhm Ni (t_0 400 °C)	548	288	219	178	154	122	89	45
Сопротивление R, МОм Ni+ЛЦУ (t_0 400 °C) Resistance R, MOhm Ni+LCC (t_0 400 °C)	1620	1040	632	294	181	104	66	30



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Гибридные наночастицы биоактивных и лекарственных веществ

*Под ред. М.Я. Мельникова,
Л.И. Трахтенберга*

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 408 с.
ISBN 978-5-94836-596-1

Цена 1300 руб.

В учебном пособии, состоящем из введения и 11 глав, обобщены результаты исследований, посвященных различным аспектам биоактивных и лекарственных наноконструктивных систем. Большое внимание уделено особенностям синтеза и тому новому, что дает наноразмер объектов в протекании в них различных физико-химических процессов. Кроме того, сделана попытка систематизировать методы синтеза, приводящие к получению соединений различного класса. Подчеркивается, что эффективность лекарственных веществ и их фармакологические свойства во многом зависят от кристаллической структуры, в частности от наличия тех или иных полиморфных модификаций или аморфного состояния. Первоочередное значение имеет размер наночастиц, так как малым частицам проще преодолевать защитные барьеры организма человека и животных, проникать в клетки и накапливаться в тканях.

Все главы написаны группами научных сотрудников, активно работающих в разных областях нанобиомедицины. Наряду с обзорным материалом, излагаются и оригинальные исследования авторов, обобщающие их работы за несколько последних лет. Предлагаемая книга будет полезным учебным и учебно-научным пособием для читателей с широким кругозором от студентов и аспирантов до преподавателей и научных сотрудников, интересующихся различными аспектами теории и практики наноразмерных биоактивных и лекарственных веществ.

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По факсу: (495) 956-33-46
E-mail: knigi@technosfera.ru
sales@technosfera.ru

ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ
www.technosfera.ru

линейно-цепочечного углерода, имеющего вакантные места для адсорбции и десорбции ионов OH^- (атомы водорода на изгибах углеродных цепочек).

ВЫВОДЫ

Все исследуемые сенсоры относительной влажности показали снижение значений сопротивления при увеличении относительной влажности среды. Показано, что проводимость происходила преимущественно на поверхности зерна, которая регулировалась адсорбированными молекулами воды. Поверхность большинства оксидов металлов покрыта гидроксильными группами при воздействии влажной атмосферы таким образом, что с помощью водородной связи далее адсорбируются молекулы воды. Применение пленок ЛЦУ в композите улучшает сенсорные характеристики пленок NiO. Время отклика и восстановления составило для чувствительных пленок NiO/ЛЦУ 10 и 35 с соответственно.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Кокшина А.В. Белова А.В. Краснова А.Г. Кочаков В.Д. Оптические методы исследования тонких пленок. ЧГУ им. Ульянова, 2013.
2. Uhlenbrock St., Scharfschwerdt C., Neumann M. et al // J. Phys.: Cjndens. Matt. 1992. Vol. 4, no. 40.
3. Sundaram R., Raj E.S., Nagaraja K.S. Microwave assisted synthesis, characterization and humidity dependent electrical conductivity studies of perovskite oxides, $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, Sens. Actuators B. 2004. Vol. 99, Is. 2–3. PP. 350–354.
4. Vedhakkani J. Humidity Sensing Properties of CuO, ZnO and NiO Composites. 2010. Vol. 113, Is. 2. PP. 48–55.
5. Sundaram R., Nagaraja K.S. Solid-state electrical conductivity and humidity sensing studies on metal molybdate-molybdenum trioxide composites ($M=\text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} and Pb^{2+}), Sens. Actuators B. 2004. Vol. 101, Is. 3. PP. 353–360.

Таблица 2. Время отклика и восстановления образцов
Table 2. Response and recovery times of the samples

Образец Sample	Время t, с Time t, s	
	Отклик Response	Восстановление Recovery
Ni+ЛЦУ (t-o 400 °C) Ni+LCC (t-o 400 °C)	10	35
Ni (t-o 400 °C) Ni (t-o 400 °C)	7	63

response time of Ni sample (t-o 400 °C) is 6 s, which exceeds the experimental results of Ni+LCC sample (t-o 400 °C) by 3 s. Considering recovery time, the Ni+LCU sample (t-o 400 °C) showed a two-fold superiority over the Ni sample (t-o 400 °C), values of 35 seconds and 63 seconds respectively (Table 2). This suggests that linear-chain carbon has little effect on the response time and is very important for recovery time LCC has vacancies for adsorption and desorption of OH^- ions (hydrogen atoms on the bends of the carbon chains).

CONCLUSIONS

All the relative humidity sensors studied present decreasing of resistance values with increasing relative humidity of the medium. It was shown, that conductivity occurred predominantly on the grain surface, which was regulated by adsorbed water molecules. The surface of most metal oxides was covered with hydroxyl groups when exposed to the humid atmosphere in such a way that hydrogen bonding further adsorbed the water molecules. The use of LCC films in the composite improves the sensory characteristics of NiO films. The response and recovery times for the sensitive NiO/LCC films were 10 and 35 seconds, respectively.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.