

УДК 538.958

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ NiO

© 2022 г. И. В. Карпов<sup>1, 2, \*</sup>, А. В. Ушаков<sup>1, 2</sup>,  
Л. Ю. Федоров<sup>1, 2</sup>, Е. А. Гончарова<sup>1, 2</sup>, М. В. Брунгардт<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: [sfu-unesco@mail.ru](mailto:sfu-unesco@mail.ru)

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Наночастицы синтезировали в плазме дугового разряда низкого давления при давлении газовой смеси в камере 70 Па. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Наночастицы осаждали на подложку при температурах 300, 400, 500 и 600 К в течение 30 мин. Результаты рентгенографического анализа подтверждают поликристаллический характер полученных наночастиц NiO при различных температурах осаждения. Размер наночастиц находится в диапазоне 3.2–32.7 нм. Исследованы оптические свойства синтезированных наночастиц. Установлено, что ширина запрещенной зоны линейно уменьшается с увеличением размера наночастиц и находится в диапазоне от 2.91 до 1.93 эВ.

**Ключевые слова:** оксид никеля, наночастицы, вакуумная дуга, оптические свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X22080036

### ВВЕДЕНИЕ

Использование наночастиц (НЧ) различных материалов и их химических соединений дает значительные преимущества благодаря их уникальным размерам и физико-химическим свойствам, отличным от свойств объемного материала.

НЧ NiO представляют собой полупроводник *p*-типа с широкой запрещенной зоной. Оксид никеля обладает высокой химической стабильностью, прост в изготовлении и может быть важным для множества технологических приложений: катализ, батареи, датчики, солнечные элементы, оптоэлектронные и фотоэлектрические материалы, суперконденсаторы и др. [1–3].

Для синтеза НЧ NiO распространены золь–гель-метод, плазменный синтез, термическое разложение, гидротермальный процесс, механическое измельчение [4–6]. Тем не менее, в дополнение к этим исследованиям все еще необходим метод синтеза NiO, позволяющий управлять микроструктурой и оптическими свойствами НЧ.

Эффективным способом управления оптической шириной запрещенной зоны, совместимым с вакуумно-дуговым синтезом, является изменение

температуры подложки. Такое влияние было продемонстрировано в ряде работ [7–9].

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры подложки при осаждении НЧ оксида никеля, синтезированного в вакуумно-дуговом разряде, на его физико-химические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НЧ NiO были получены в результате плазмохимического синтеза в дуговом реакторе низкого давления [10–12]. В качестве катода использовался никель высокой чистоты (99.99%). Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток дугового разряда 150 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 А/м, расстояние между катодом и анодом 50 мм. Вакуумная камера откачивалась до  $3 \times 10^{-4}$  Па, а расстояние от подложки до катода во время плазмохимического синтеза поддерживалось на уровне 200 мм. В качестве реакционного газа использовали O<sub>2</sub>, в качестве плазмообразующего – Ar. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факел-

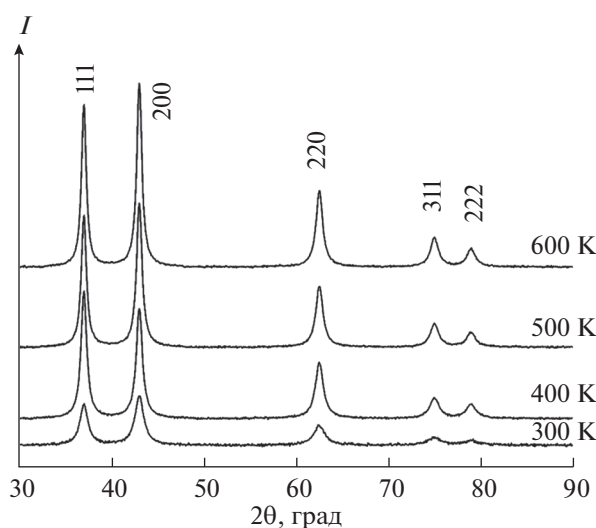


Рис. 1. Рентгенограммы образцов NiO, осажденных при различных температурах подложки в течение 30 мин.

ла. Синтез наночастиц проводился при базовом давлении 70 Па в течение 30 мин.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100 с приставкой для регистрации энергодисперсионных спектров.

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм). Количественный полнопрофильный анализ дифрактограмм проведен с помощью программы Powder Cell 2.4. Средние параметры кристаллической решетки определялись методом Шеррера по уравнению  $d = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ . Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Рамановские исследования проводились на спектрометре комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S. В качестве источника возбуждения использовался Nd-YAG-лазер с  $\lambda = 532$  нм при выходной мощности 8 мВт в диапазоне 50–800  $\text{см}^{-1}$ .

Спектры пропускания получали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950. Образцы для исследования были приготовлены прессованием смеси бромида калия и снятых с подложки наночастиц (в соотношении 1 : 100) в виде таблеток диаметром 13 и толщиной ~0.55 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы НЧ NiO, осажденных при температурах подложки 300, 400, 500 и 600 К. Видно, что для НЧ, осажденных при 400 К, преобладает пик 111. Дальнейшее повышение температуры подложки (до 500 К) приводит к увеличению относительной интенсивности пика 220. Средний размер кристаллитов увеличивается с 4.1 нм до 10.8 нм при увеличении температуры подложки с 300 до 400 К и линейно растет при дальнейшем повышении температуры. В табл. 1 приведены вычисленные размеры кристаллитов и напряжения для всех образцов. Предпочтительная ориентация изменяется с 200 на 111 по мере увеличения температуры подложки от комнатной до 400 К. И при дальнейшем повышении температуры с 400 до 500 К предпочтительная ориентация изменяется на 220, как показано на рис. 1.

Уточнения по методу Ритвельда были выполнены с использованием программы Powder Cell 2.4. Профили пиков моделировались функцией Лоренца, а средний размер кристаллитов определялся по формуле Дебая–Шеррера. Полученные данные приведены на рис. 2. Полученные в результате уточнений размеры кристаллитов варьировались в диапазоне 4.1–34.7 нм. Самые мелкие НЧ образовывались при 300 К, а более крупные – при нагреве до 600 К. Наблюдается зависимость параметров решетки от размера НЧ. Параметр кристаллической решетки становится больше для более мелких частиц (рис. 2). При этом наблюдается линейное увеличение. Кроме того, линейное увеличение размера НЧ NiO также наблюдается при повышении температуры от 300 до 500 К, однако при 600 К размер НЧ резко увеличивается.

Изображения ПЭМ показаны на рис. 3. Наблюдается рост НЧ NiO при увеличении температуры с

Таблица 1. Расчет предпочтительных ориентаций, напряжения и размера зерен при осаждении НЧ NiO при различных температурах подложки

Температура подложки, К	Предпочтительная ориентация	Параметр решетки для 200, Å	Остаточные напряжения, ГПа	Размер НЧ, нм
300	200	2.1006	1.87	4.1
400	100	2.4159	0.59	10.8
500	200	2.4143	0.38	18.3
600	200	2.4131	0.22	34.7

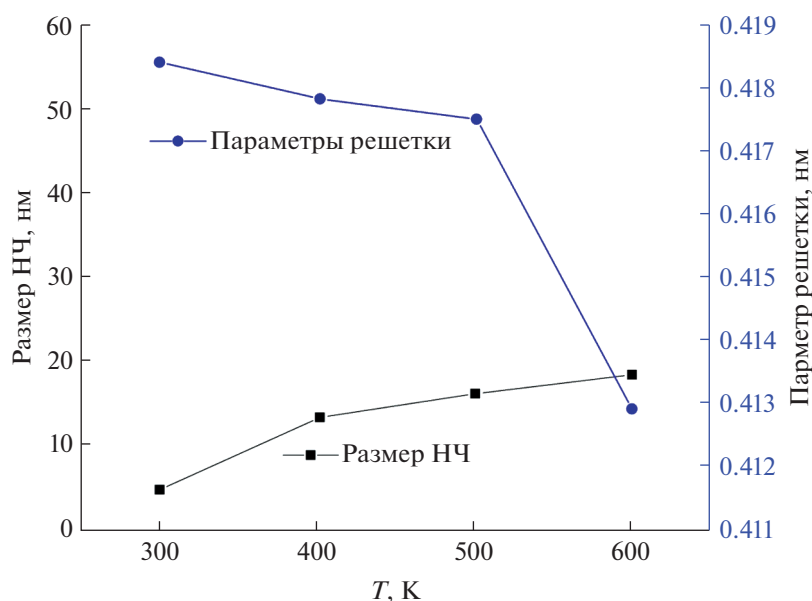


Рис. 2. Изменение размера НЧ и параметров решетки образцов, осажденных при повышении температуры от 300 до 600 К.

300 до 600 К. От 300 до 500 К НЧ имеют неправильную форму многогранника, в то время как НЧ, выращенные при 600 К, имеют морфологию, близкую к октаэдрической с небольшим усечением. По микрофотографиям была проведена количественная оценка распределения частиц по размерам при подсчете 200 частиц на образец. Из гистограмм видно, что НЧ имеют большой разброс по размерам при повышении температуры. Средний размер частиц составляет 3.2 нм с  $\sigma = 1.34$  (а), 12.1 нм с  $\sigma = 3.62$  (б), 17.1 нм с  $\sigma = 3.27$  (в), 32.7 нм с  $\sigma = 8.34$  (г) ( $\sigma$  — стандартное отклонение).

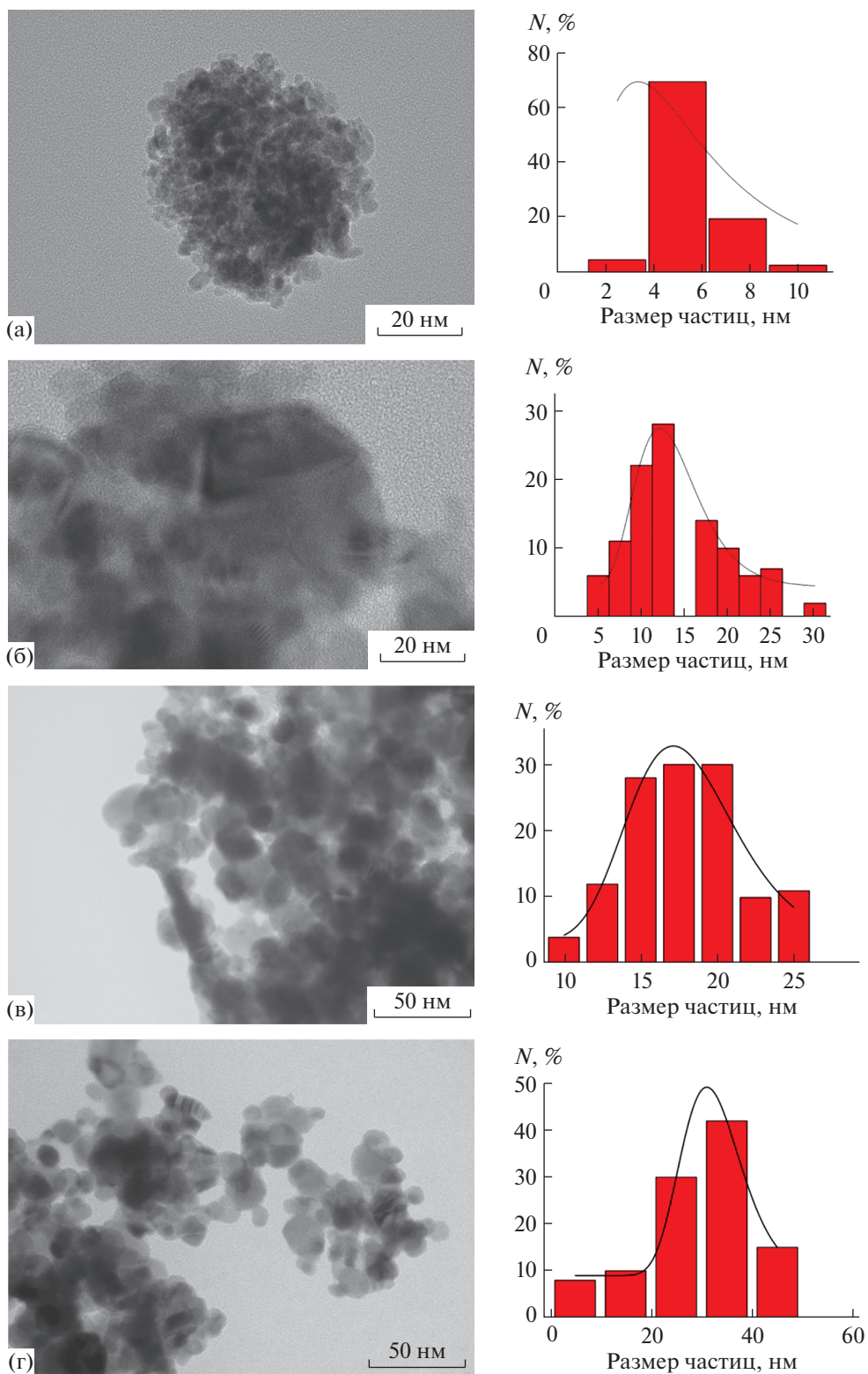
Из анализа алгоритма быстрого преобразования Фурье следует, что частицы NiO имеют ГЦК-структуру с формой усеченного октаэдра. Измеренные межплоскостные расстояния составили:  $d_1 = 0.246$  нм,  $d_2 = 0.244$  нм и  $d_3 = 0.211$  нм для кристаллографических плоскостей  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$  и  $(200)$  соответственно. Теоретические значения:  $d_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} = 0.242$  нм,  $d_{(1\bar{1}\bar{1})} = 0.242$  нм,  $d_{200} = 0.209$  нм. Межплоскостные углы равны  $71.72^\circ$  и  $53.71^\circ$  между парами плоскостей  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(200)$  соответственно. Остальные плоскости пересекаются под углом  $90^\circ$  или не пересекаются.

На рис. 4а–4г показаны спектры комбинационного рассеяния для каждого образца. После деконволюции рамановских спектров с использованием четырех функций Гаусса для образцов, полученных при 300–600 К, наблюдаются 4 и 5 пиков от продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов и комбинация TO + LO. Первый пик для разных образцов обнаружен на частотах

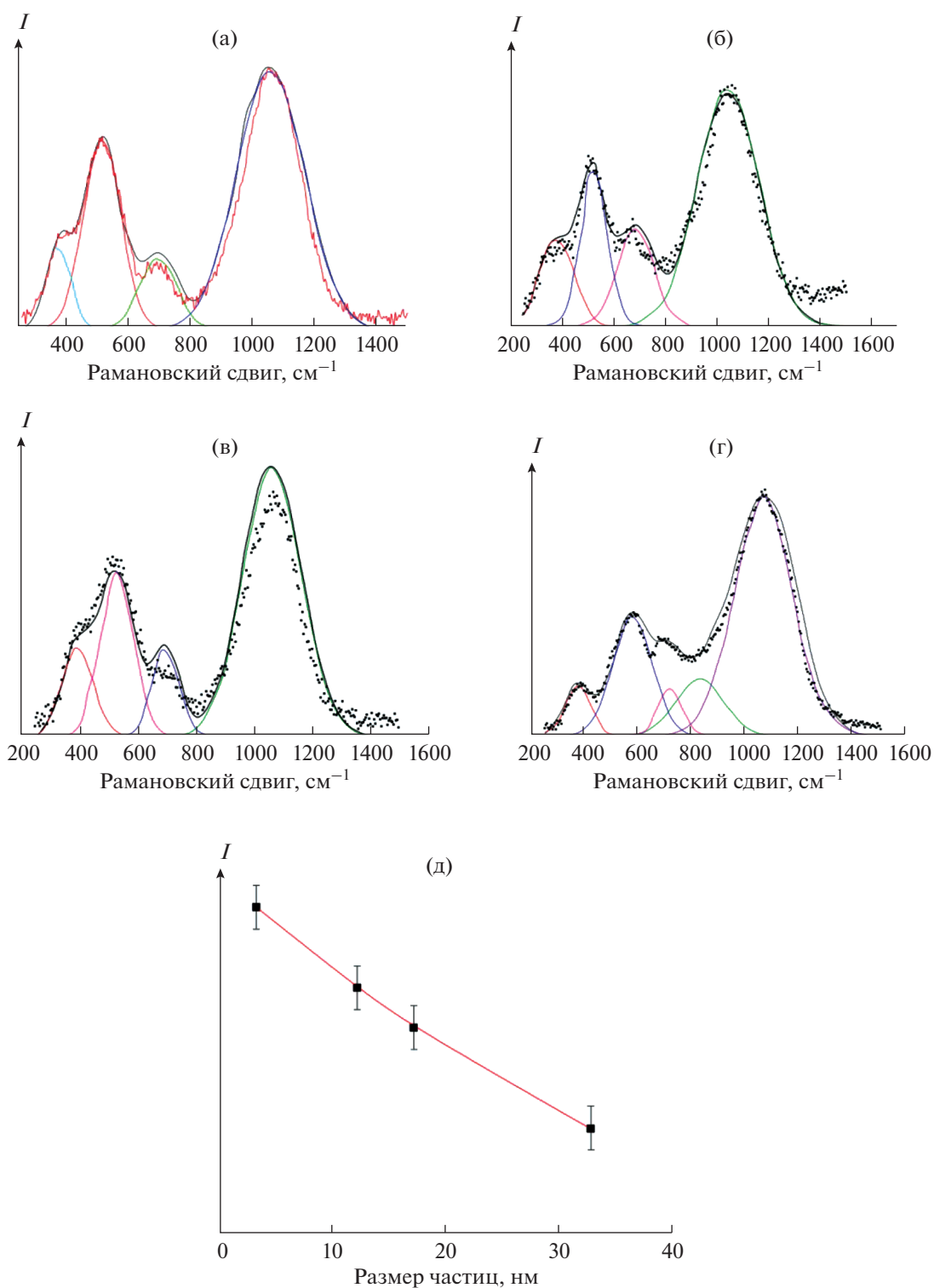
$351.63$ – $395.69$   $\text{см}^{-1}$  и соответствует моде поперечного оптического (TO) фонона первого порядка [13]. Второй пик находится в интервале  $515.09$ – $576.78$   $\text{см}^{-1}$  и соответствует моде продольных оптических (LO) фононов первого порядка, третий пик находится в области  $670.21$ – $717.09$   $\text{см}^{-1}$  (2TO), четвертый — в диапазоне  $1045.32$ – $1072.81$   $\text{см}^{-1}$ , он соответствует фононной моде 2LO. Образцы, полученные при 600 К, имеют дополнительный пик в области  $804.30$ – $829.11$   $\text{см}^{-1}$ , что соответствует комбинации TO + LO. Наблюдается небольшая разница в частотах комбинационного рассеяния для разных образцов. Это связано с вакансиями и дефектами структуры НЧ, которые обусловлены температурами роста. Следует отметить отсутствие пиковой дисперсии двух магнонов (2M), которая зафиксирована при  $\sim 1500$   $\text{см}^{-1}$  в предыдущих сообщениях [14] и связана со сверхобменным взаимодействием  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$ . Это взаимодействие определяет антиферромагнитные свойства массивных образцов NiO. Отсутствие пика 2M свидетельствует об отличии магнитного поведения от ожидаемого для объемного NiO (антиферромагнетизм) из-за эффектов квантового ограничения.

Анализируя интенсивность фононов LO  $\sim 550$   $\text{см}^{-1}$  и 2LO  $\sim 1060$   $\text{см}^{-1}$  и отношение  $I_{LO}/I_{2LO}$ , можно предположить экспоненциальное затухание (рис. 4г) при увеличении размера НЧ.

Для образцов NiO были получены спектры поглощения и рассчитаны значения ширины запре-



**Рис. 3.** Изображения ПЭМ и распределение частиц по размерам образцов, осажденных при 300 (а), 400 (б), 500 (в), 600 К (г).



**Рис. 4.** Рамановские спектры НЧ NiO, осажденных при 300 (а), 400 (б), 500 (в), 600 К (г); д – соотношение  $I_{LO}/I_{2LO}$  в зависимости от размера НЧ.

щенной зоны. Спектроскопия поглощения чувствительна к размеру НЧ, поэтому с ее помощью можно оценить ширину запрещенной зоны образцов. Зафиксирована сильная интенсивность поглощения в

ближней УФ и фиолетовой областях для всех образцов. На спектрах поглощения в УФ-области наблюдается четкая широкая полоса около 300 нм, связанная с переходом между зоной проводимости и ва-

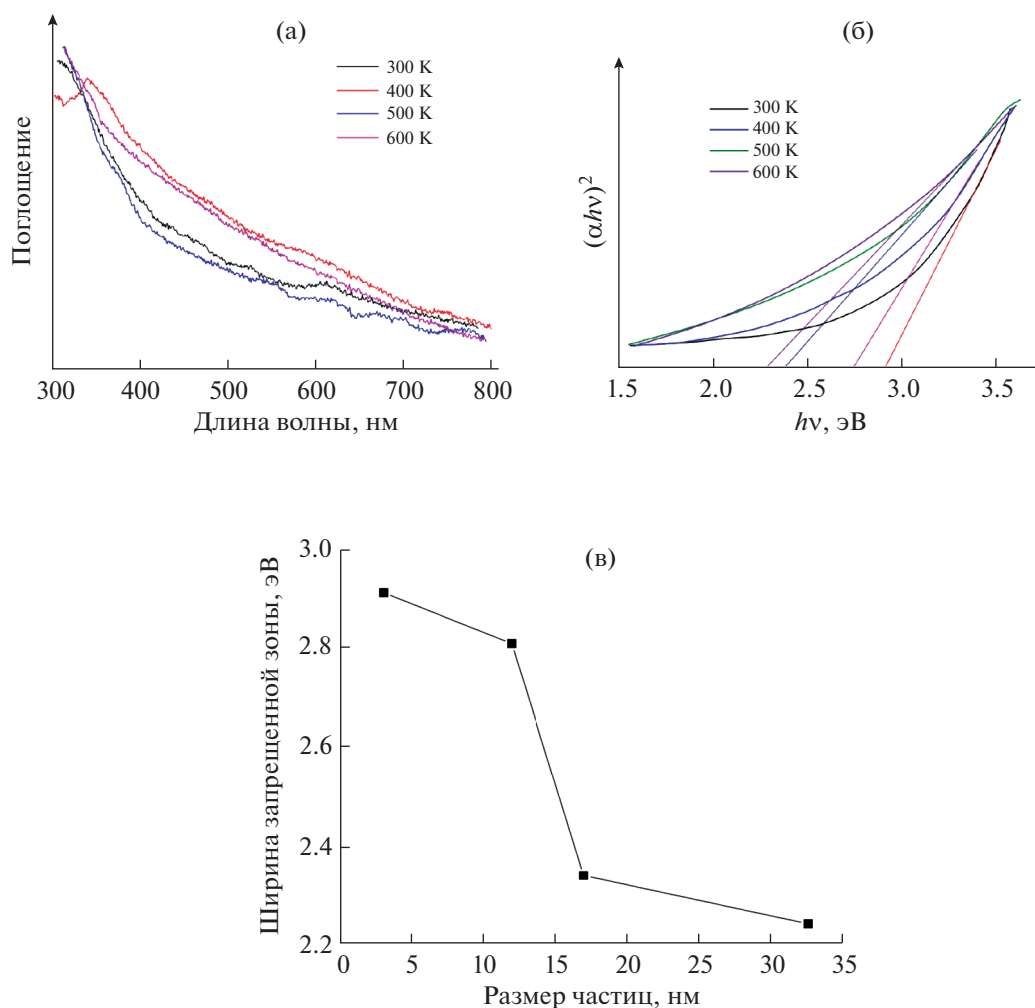


Рис. 5. Спектры поглощения (а), ширина запрещенной зоны НЧ NiO (б), зависимость ширины запрещенной зоны от размера НЧ (в).

лентной зоной (рис. 5). На основе этих измерений были рассчитаны коэффициенты поглощения для всех образцов, значения ширины запрещенной зоны были определены из уравнения Таука [15, 16]

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия падающего фотона,  $A$  – постоянная материала,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$ , определенные из зависимости  $(\alpha hv)^2$  от  $(h\nu)$ , находились в интервале 1.93–2.91 эВ. Из рис. 5в видно, что значения линейно уменьшаются с увеличением размера НЧ. Такое поведение наблюдалось во многих полупроводниковых системах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование морфологии и физико-химических свойств НЧ NiO

размером от 3.2 до 32.7 нм, полученных вакуумным плазмохимическим методом и отожженных при 300, 400, 500 и 600 К. НЧ с усеченными октаэдрами наблюдались только при 600 К. Частицы были охарактеризованы с помощью дифракции рентгеновских лучей и методом Ритвельда.

С использованием рамановской спектроскопии выявлены характерные колебательные моды NiO, наблюдается экспоненциальный спад отношения  $I_{LO}/I_{2LO}$  при увеличении размера НЧ.

С помощью УФ-спектроскопии оценена ширина запрещенной зоны образцов, иннаблюдается линейное уменьшение ширины запрещенной зоны по мере увеличения размера НЧ.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021).

Электронно-микроскопические исследования проведены в центре коллективного пользования Сибирского федерального университета при поддержке Государственного задания министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRZ-2020-0011).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shehata M.M., Youssef W.M., Mahmoud H.H., Masoud A.M.* Sol-Gel Synthesis of NiO/CuO Nanocomposites for Uptake of Rare Earth Elements (Ho, Yb, and Sm) from Aqueous Solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 279–289. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020163>
2. *Chen W., Wu Y.H., Fan J., Djuricic A.B., Liu F.Z., Tam H.W., Ng A., Surya C., Chan W.K., Wang D., He Z.B.* Understanding the Doping Effect on NiO: Toward High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 19. P. 1703519. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703519>
3. *Yun N., Park J.J., Park O.O., Lee K.B., Yang J.H.* Electrocatalytic Effect of NiO Nanoparticles Evenly Distributed on a Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 278. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.039>
4. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol-Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1753–1757. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
5. *Verma V., Katiyar M.* Effect of the Deposition Parameters on the Structural and Magnetic Properties of Pulsed Laser Ablated NiO Thin films // *Thin Solid Films.* 2013. V. 527. P. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.020>
6. *Nadeem K., Asmat Ullah, Mushtaq M., Kamran M., Husain S.S., Mumtaz M.* Effect of Air Annealing on Structural and Magnetic Properties of Ni/NiO Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 417. P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.064>
7. *Ranjit S.K., Suraj C.B., Ramesh J.D.* Effect of Substrate Temperature on Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films by Spray Pyrolysis // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. P. 3220–3228.
8. *Sheena P.A., Hitha H., Sreedevi A., Varghese T.* Influence of Finite Size and Surface Effects on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel Oxide // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 5769–5778. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03147-7>
9. *Makhlof S.A.* Electrical Properties of NiO Films Obtained by High-Temperature Oxidation of Nickel // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 3112–3116.
10. *Карпов И.В., Ушаков А.В., Ленешев А.А., Федоров Л.Ю.* Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // *Журн. техн. физики.* 2017. Т. 87. № 1. С. 140–145. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
11. *Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Yu., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaihadinov A.A., Zeer G.M., Zharikov S.M.* The Effect of Microstructural Features on the Ferromagnetism of Nickel Oxide Nanoparticles Synthesized in a Low-Pressure Arc Plasma // *Phys. E.* 2020. V. 124. P. 114352. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114352>
12. *Ushakov A.V., Karpov I.V., Zeer G.M., Fedorov L.Yu., Demin V.G., Goncharova E.A.* Effect of Quenching Rate on the Crystalline and Impedance Properties of NiO Nanoparticles // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulat.* 2020. V. 27. № 5. P. 1486–1491. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.009110>
13. *Aytan E., Debnath B., Kargar F., Barlas Y., Lacerda M., Li J., Lake R., Shi J., Balandin A.* Spin-Phonon Coupling in Antiferromagnetic Nickel Oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 252402. <https://doi.org/10.1063/1.5009598>
14. *Thema F., Manikandan E., Gurib A., Maaza M.* Single Phase Bunsenite NiO Nanoparticles Green Synthesis by Agathosma Betulina Natural Extract // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 655–661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.227>
15. *Tauc J., Grigorovic R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 15. P. 627. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
16. *Arif M., Sanger A., Singh A.* Highly Sensitive NiO Nanoparticle Based Chlorine Gas Sensor // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 7. P. 3451–3458. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6176-y>