

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ЗАУЭРБРЕЯ

В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой, С.В. Бин

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок никеля толщиной ($d = 3\text{--}60$ нм) до, в процессе и после термической обработки ($T = 373\text{--}873$ К) установлено, что наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320\text{--}1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300\text{--}320$ нм значений оптической плотности образца, формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества, составляет $E \approx 3,5$ эВ, удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II). В зависимости от толщины образцов и температуры обработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов. Сопоставление масс оксида никеля (II), определенных методом Зауэрбрея при условии полного превращения пленок никеля в оксид никеля (II), а также рассчитанных по уравнению реакции, приводит к их совпадению.

Ключевые слова: наноразмерные пленки никеля, оксид никеля (II), окисление, метод Зауэрбрея.

ВВЕДЕНИЕ

Никель и соединения на его основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности [1, 2].

В качестве токоведущих элементов и омических контактов никель широко используется в электронике. Пленки никеля применяют для изготовления фоторегистрирующих устройств и солнечных батарей, ИК отражающих и поглощающих покрытий, при создании устройств магнитной памяти, датчиков магнитного поля, в качестве антикоррозийного и износостойкого покрытий. Однако в атмосферных условиях при контакте с окружающей средой никель подвергается атмосферной коррозии [2-4].

Выяснение закономерностей термостимулированных превращений наноразмерных пленок никеля представляют интерес в связи с необходимостью создания прочного физико-химического фундамента наноструктурированного состояния вещества, которая будет служить надежной научной базой для получения новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами.

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов протекающих в наноразмерных слоях никеля толщиной ($d = 3\text{--}60$ нм), в результате термической обработки ($T = 373\text{--}873$ К в атмосферных условиях).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($3\text{--}60$ нм) пленок никеля на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284-59) [5-12, 14]. Толщину пленок никеля определяли микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ($373\text{--}873$ К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05\text{--}3500$ минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300» и в муфельной печи «Тулячка-ЗП».

Регистрацию эффектов до и после термообработки образцов осуществляли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами.

Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) [13]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами никеля, оксида никеля (II) и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^{-5}\text{--}1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая плотность, отражательная способность и масса наноразмерных пленок никеля, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки (в интервале 373...873 К) значительно изменяются. Установлено, что спектры поглощения и отражения, масса образцов зависят от первоначальной толщины пленок никеля, температуры и времени термообработки. При $\lambda = 320$ нм наблюдается изобестическая точка. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320...1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300...320$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества (рисунок 1).

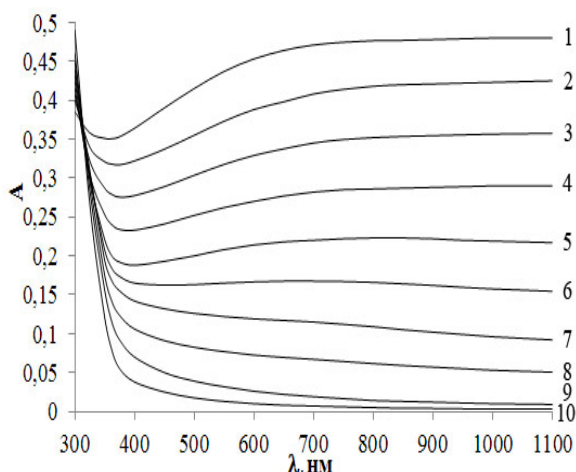


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленки никеля толщиной ($d = 39$ нм) до (1) и после предварительной термической обработки при $T = 873$ К: 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 15 с, 5 – 30 с, 6 – 45 с, 7 – 60 с, 8 – 80 с, 9 – 100 с, 10 – 130 с

Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 350$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,5$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II) [15, 16].

Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок никеля основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид никеля (II).

При одинаковой исходной толщине пленок никеля с увеличением температуры имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения

толщины пленок никеля при постоянной температуре обработки (в интервале 373...873 К), наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок никеля разной толщины до и после термообработки ($T = 373-873$ К) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$.

$$\alpha = (A_{Ni}^1 - A_{обр.}^1) / (A_{Ni}^1 - A_{NiO}^1),$$

где A_{Ni}^1 , A_{NiO}^1 – предельные значения оптической плотности пленок никеля и оксида никеля (II) при $\lambda = 800$ нм; $A_{обр.}^1$ – значение оптической плотности образца.

Степень термического превращения пленок никеля зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. Установлено, что с уменьшением толщины пленок никеля наблюдается увеличение степени термического превращения. По мере увеличения температуры термообработки при постоянной толщине пленок никеля степень термического превращения возрастает.

Исследования изменения массы наноразмерных пленок никеля в процессе термической обработки ($T = 373-873$ К) осуществляли методом кварцевого микровзвешивания, основанном на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0,1$ мм) после нанесения на нее пленки никеля. Разрешающая способность при термостабилизации резонатора на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см² [17].

Кварцевый резонатор представляет собой электромеханическое устройство, основой которого является пьезоэлектрический элемент, изготовленный из кристаллов кварца (SiO₂). Кристаллы имеют три кристаллографические оси, вдоль которых электрические свойства кварца одинаковы: x – электрическая, y – механическая, z – оптическая. Кристаллы кварца обладают прямым пьезоэффектом (возникновение зарядов под действием механического напряжения) и обратным (появление механических напряжений при электрической поляризации). Резонатор состоит из пьезоэлемента, кварцедержателя и корпуса; пьезоэлемент состоит из кристаллического элемента и пленочных электродов. Кристаллический пьезоэлемент может совершать различные механические колебания, которые определяются характером движения

его элементарных частиц.

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m \cdot f_0^2 / N \cdot \rho_k \cdot S,$$

где N – частотный коэффициент резонатора, ρ_k – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения:

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$\Delta f_1 = f_{II} - f_T$, $\Delta f_2 = f_{II} - f_K$, где f_{II} – частота резонатора с нанесенной пленкой никеля, f_T – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой никеля в процессе термической обработки, f_K – частота резонатора с нанесенной пленкой никеля, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – NiO.

При сопоставлении масс оксида никеля (II), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окисления пленок никеля различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение (таблица 1).

Данный факт является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок никеля образуется слой оксида никеля (II).

На рисунке 2 представлена зависимость степени превращения наноразмерных пленок никеля от толщины, рассчитанные по результатам гравиметрических исследований методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения пленок никеля в процессе термической обработки при $T=573$ К.

Видно, что кинетические кривые степени превращения наноразмерных пленок никеля в процессе термической обработке ($T=373$ – 873 К) рассчитанные по результатам гравиметрических исследований, методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения образцов, спектрофотометрическим методом – совпадают.

Таблица 1 – Сопоставление теоретических (Δf_T) и экспериментальных ($\Delta f_{\text{э}}$) значений приращения частот резонатора с пленками никеля, различной толщины (d) подвергнутых термообработке при различных температурах (T) при 100 % превращении в конечный продукт – NiO.

T, K	d, нм	$\Delta f_{\text{э}}$, Гц	Δf_T , Гц
373	21	68	68,3
473	15	48	48,3
573	39	126	126,2
673	50	161	161,4
773	60	194	194,2
873	44	142	142,6

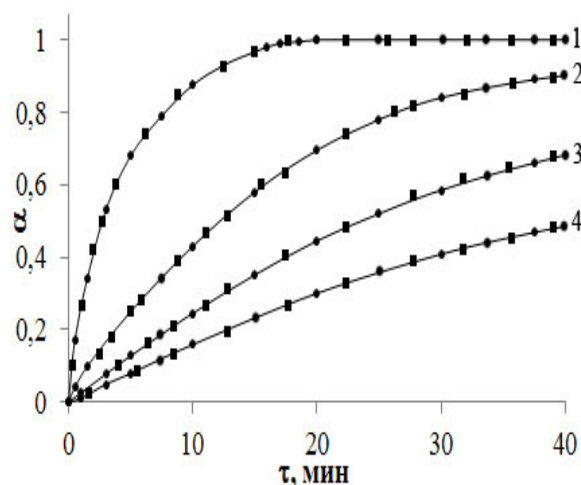


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения от толщины пленок никеля в процессе термообработки при $T=573$ К: 1 – 3 нм, 2 – 13 нм, 3 – 27 нм, 4 – 31 нм. ■ – метод кварцевого микровзвешивания, ● – спектрофотометрический метод

В зависимости от первоначальной толщины пленок никеля и температуры кинетические кривые степени термического превращения пленок никеля удовлетворительно описываются в рамках (рисунок 3) линейного ($\alpha = K\tau + A$), обратного логарифмического ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубического ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмического ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) законов, где K – константа скорости формирования оксида никеля (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

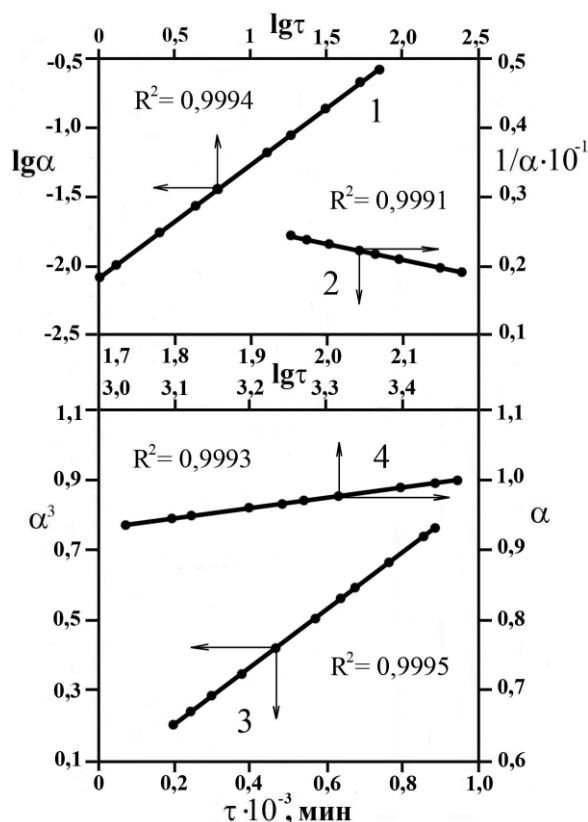


Рисунок 3 – Кинетические кривые термического превращения пленок никеля толщиной $d = 60$ нм при $T=573$ К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – кубический закон; 4 – логарифмический закон

По мере увеличения толщины пленок никеля и уменьшения температуры термообработки наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок никеля в процессе термообработки были измерены U_{Φ} систем Ni – NiO и КРП для пленок Ni, NiO. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Ni – NiO (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Ni – NiO (для пленок никеля различной толщины) составляет $\sim 10^6$ В/см.

На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта Ni – NiO.

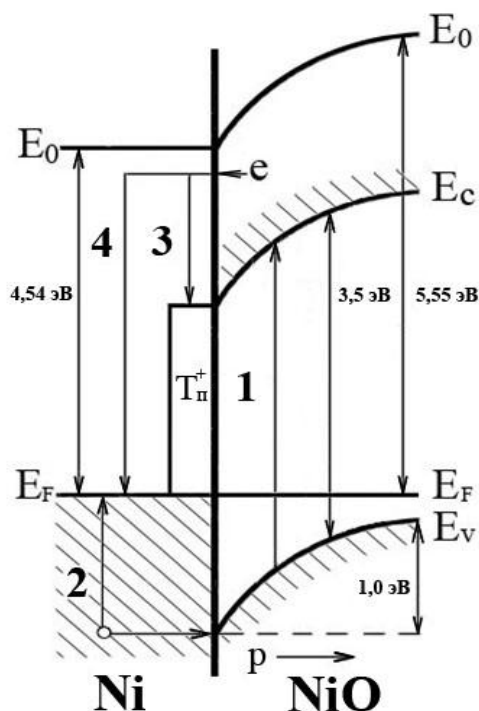


Рисунок 4 – Диаграмма энергетических зон системы Ni – NiO. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T_n^+ – уровни поверхностных электронных состояний

Полярность U_{Φ} (рисунок 4, переходы 1, 2, 3, 4) соответствует положительному знаку со стороны оксида никеля (II). Генерация U_{Φ} прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок никеля гетеросистем Ni – NiO, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рисунок 1) и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рисунки 2–3).

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ ВНШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман, Ф. М. Кобальт и никель / Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин. – М.: Наука, 1975. – 215 с.
2. Мелебаев, Д. Фоточувствительность барьеров Шоттки Ni–n-GaAs / Д. Мелебаев, Г. Д. Мелебаева, В. Ю. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 34.
3. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
4. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на

их поверхности / К. Хауффе. – М. : Иностранная литература, 1962. – 415 с.

5. Суrowой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца / Э. П. Суrowой, С. В. Бин, Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89, № 1. – С. 85–91.

6. Суrowой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках хрома / Э. П. Суrowой, Т. М. Заиконникова // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 1. – С. 86–92.

7. Суrowой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута / Э. П. Суrowой, Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая, С. В. Бин // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 4. – С. 702–709.

8. Суrowой, Э. П. Термические превращения в наноразмерных слоях меди / Э. П. Суrowой, Н. В. Борисова // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 2. – С. 307–313.

9. Surovoi, E. P. Kinetic Patterns of the Interaction between Ammonia and Nanoscale Films of Bismuth / E. P. Surovoi, L. N. Bugerko, V. E. Surovaya // Journal of Physical Chemistry. – 2013. – V. 87, № 6. – P. 1009–1014.

10. Суrowой, Э. П. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута / Э. П. Суrowой, Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 9. – С. 1565–1571.

11. Суrowой, Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем кобальт-оксид кобальта / Э. П. Суrowой, А. А. Сухорукова, С. В. Бин // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 436–441.

12. Surovoi, E. P. Thermostimulated Transformations in Nanosized Bi–MoO₃ Systems / E. P. Surovoi, L. N. Bugerko, V. E. Surovaya // Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87, № 5. – P. 826–831.

13. Суrowой, Э. П. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл / Э. П. Суrowой, Л. Н. Бугерко // Химическая физика. – 2002. – Т. 21, № 7. – С. 74–78.

14. Суrowая, В. Э. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) / В. Э. Суrowая, Э. П. Суrowой, Л. Н. Бугерко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7/2. – С. 173–178.

15. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов. – М. : Металлургия, 1978. – 472 с.

16. Ройтер, В. А. Каталитические свойства веществ / В. А. Ройтер. – Киев : Наукова думка, 1968. – 1464 с.

17. Майссела, Л. Технология тонких пленок / Л. Майссела, Р. Гленга. – М. : Советское радио, 1977. – 664 с.

Суrowая В.Э. – к.х.н., ассистент кафедры химии технологии неорганических веществ и наноматериалов, Институт химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», sur.vik@mail.ru.

Бугерко Л.Н. – к.х.н., доцент кафедры аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605, epsur@kemsu.ru.

Суrowой Э.П. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605, epsur@kemsu.ru.

Бин С.В. – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605. peen@ngs.ru.