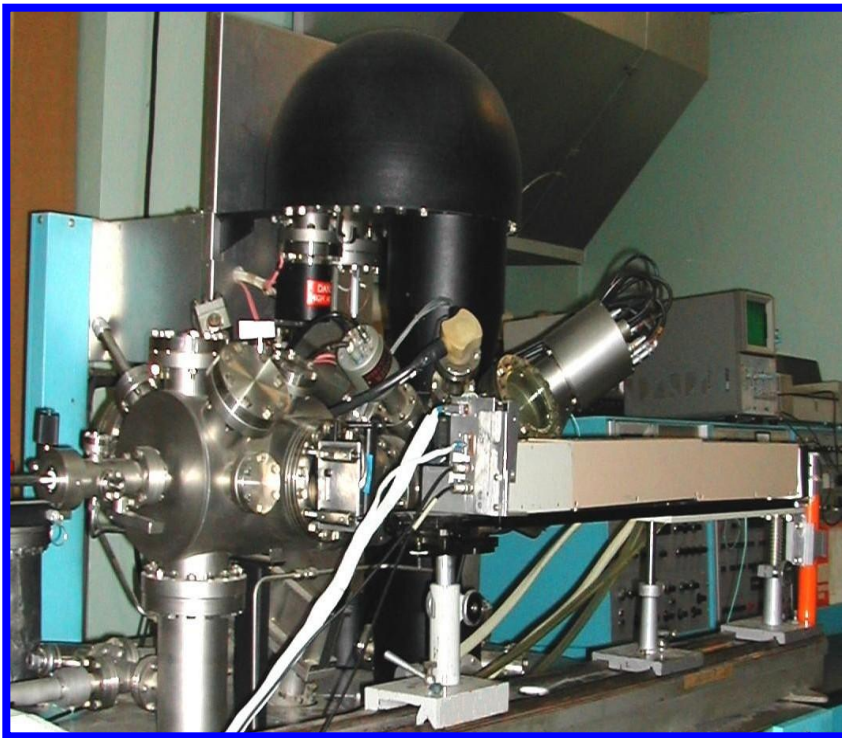


Лекция 3 Кинетика роста островков оксидной фазы на поверхности Ni в окрестности точки Кюри. Флуктуации магнитного момента в точке фазового перехода второго рода (переход ферро-парамагнетик).

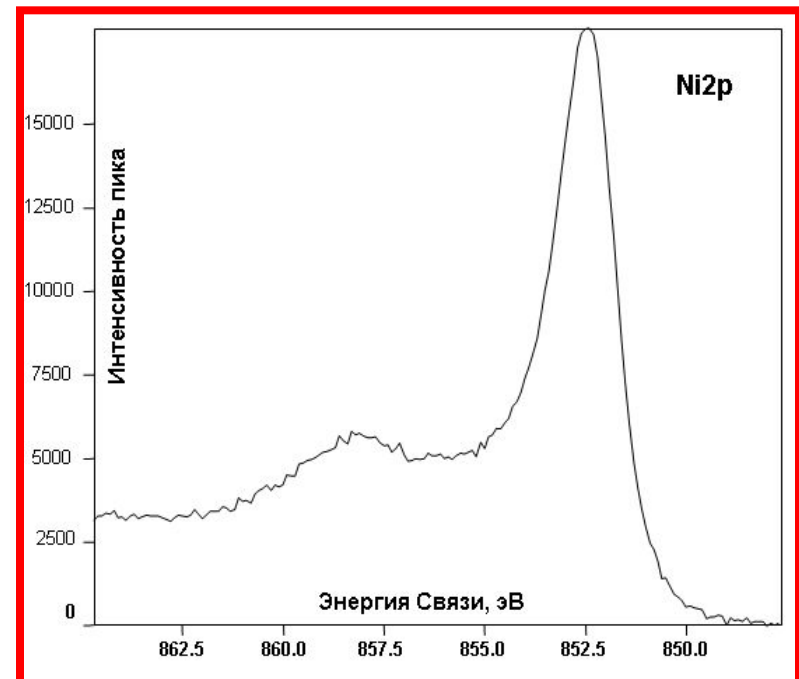
Рентгеновская Фото Электронная Спектроскопия

Сверхвысоковакуумный  
электронный  
спектрометр  
XSAM-800

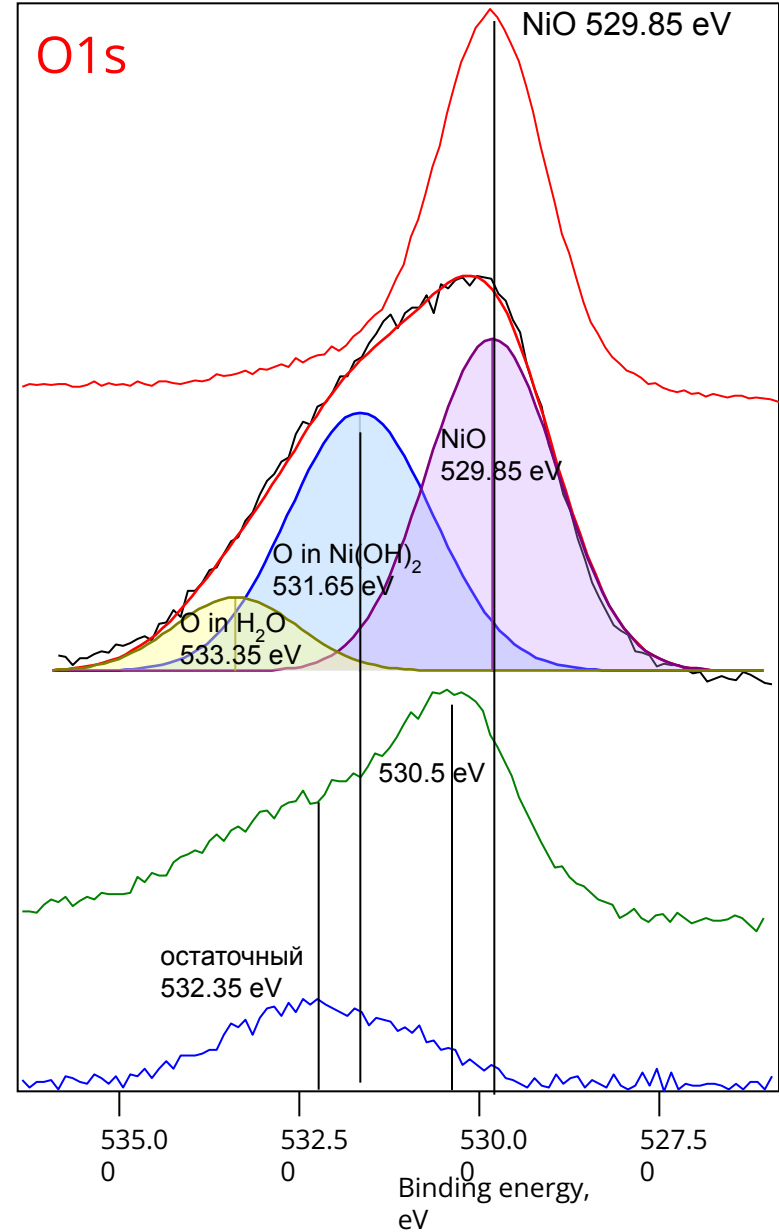
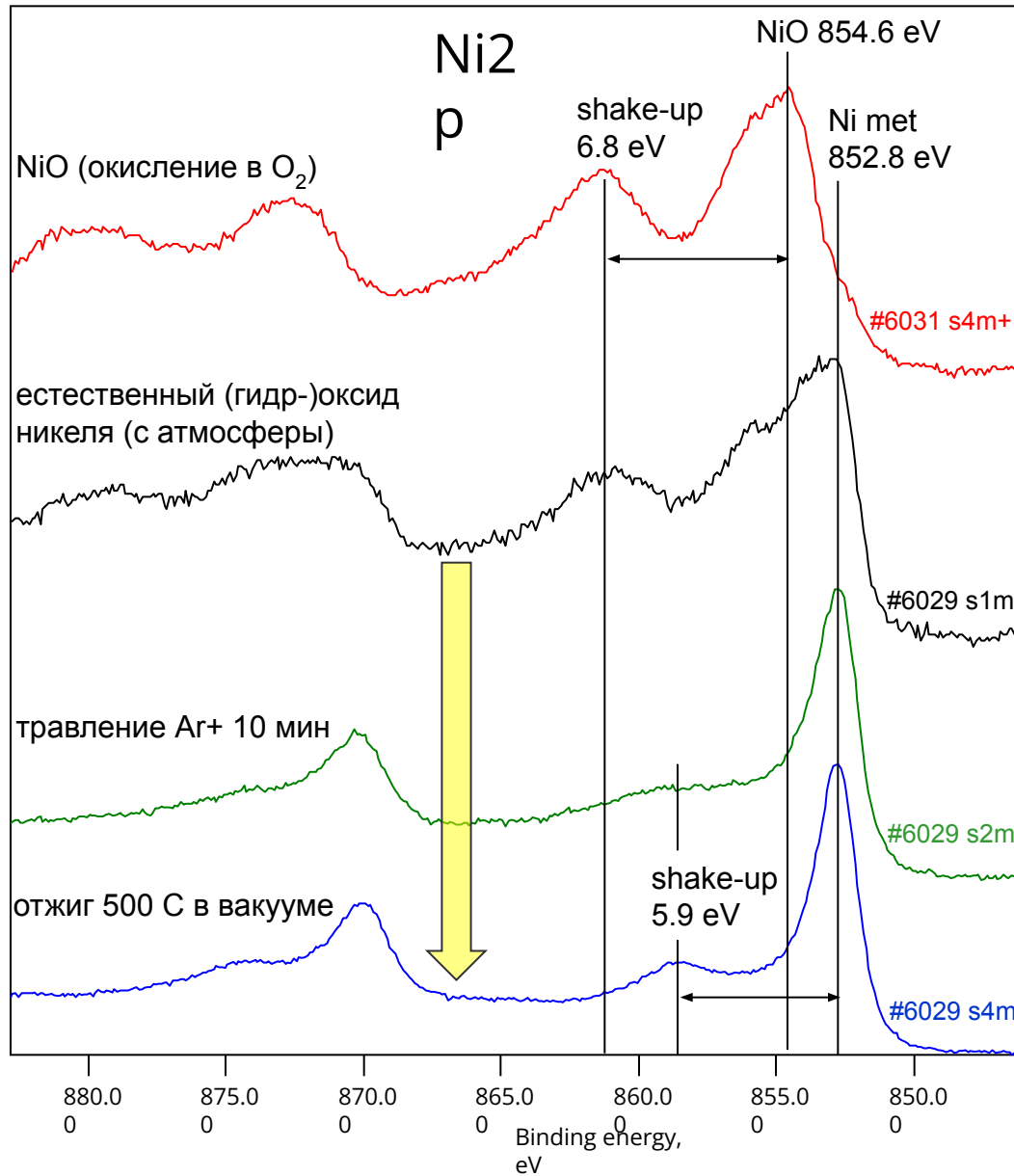
РФЭС: AlK $\alpha$ ,  $h\nu=1486.6$  эВ

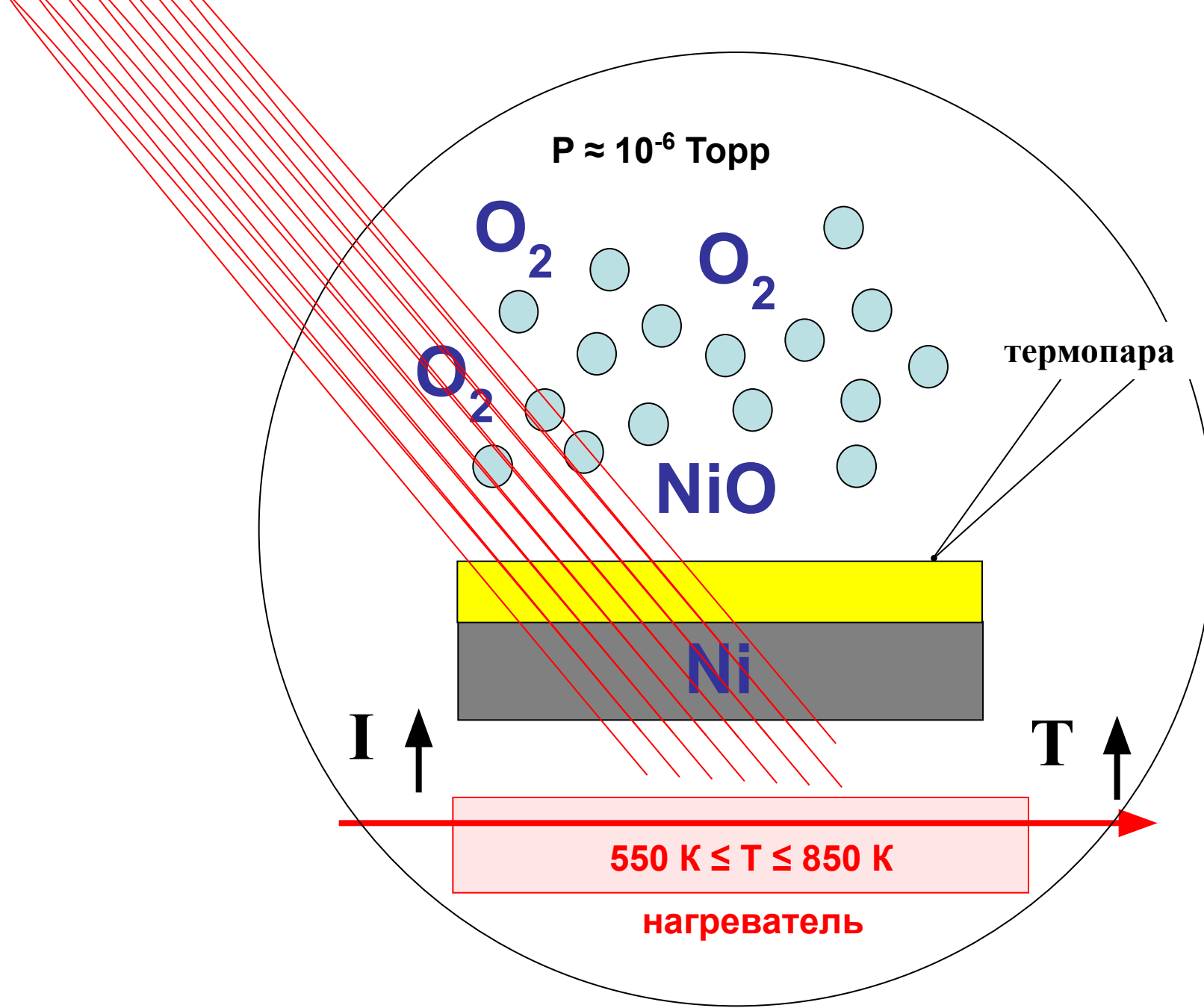


Спектр чистого Ni ( $3d^8 4s^2$ )  
при остаточном давлении  
 $P = 5 \cdot 10^{-9}$  торр



# Bulk Ni Исследование окисления и восстановления никеля





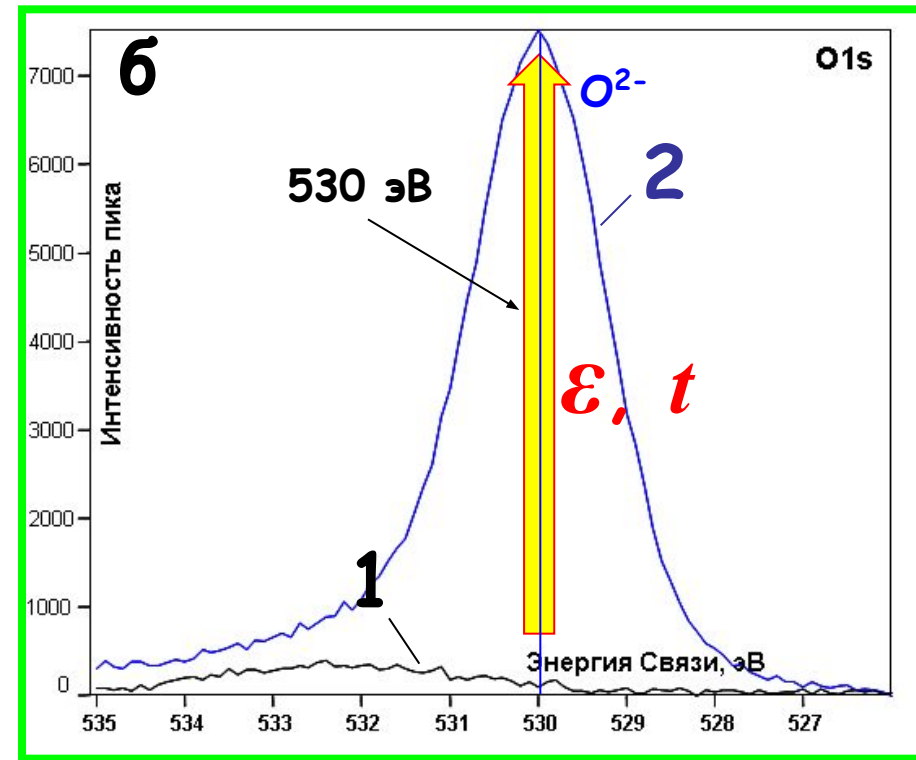
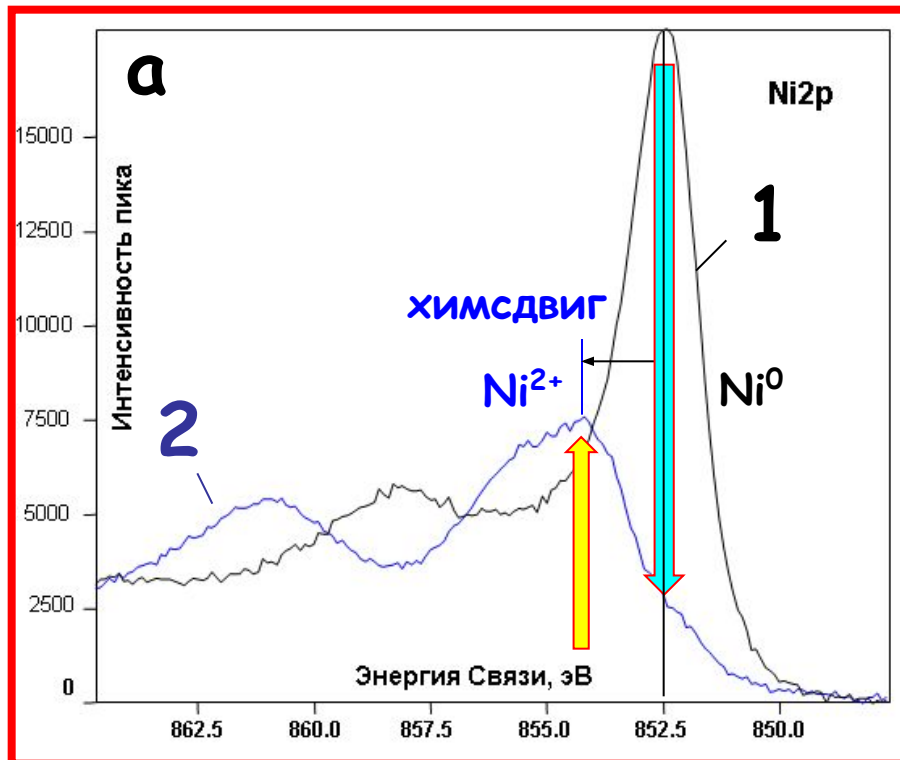
# Образование оксидной фазы NiO на поверхности Ni

## ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

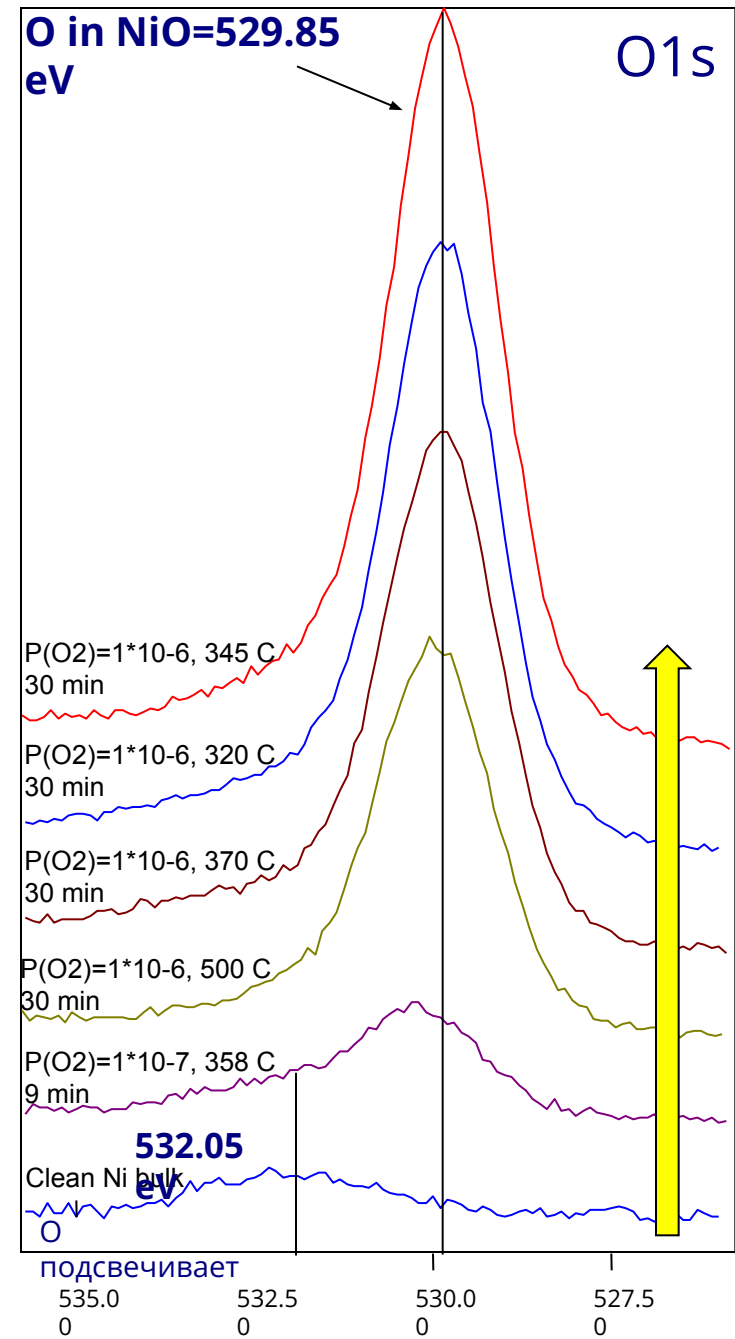
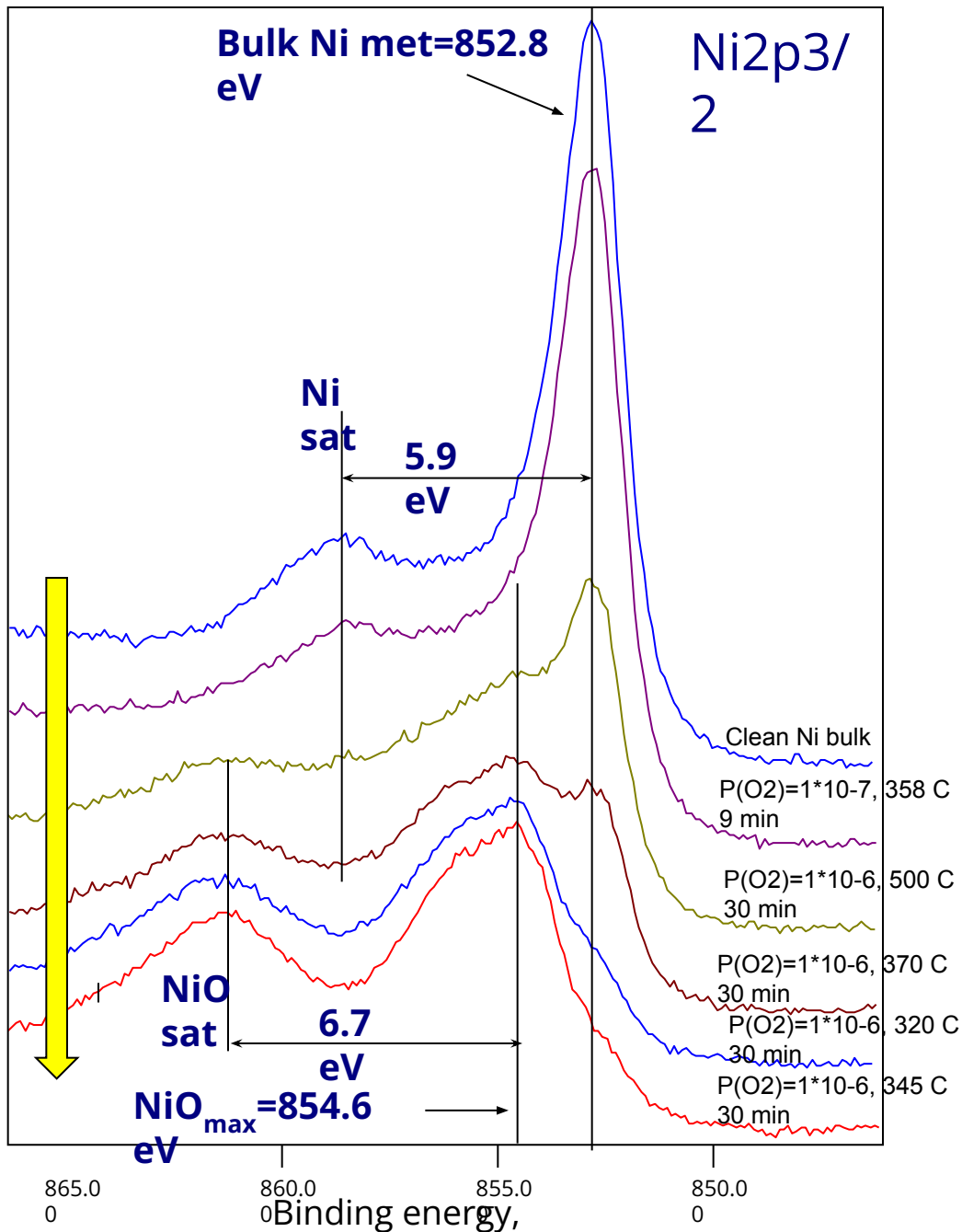
1- Травление  $Ar^+$  при  $P=1 \cdot 10^{-6}$  торр

2- Отжиг при  $T = 773K$  и  $P=1 \cdot 10^{-8}$  торр

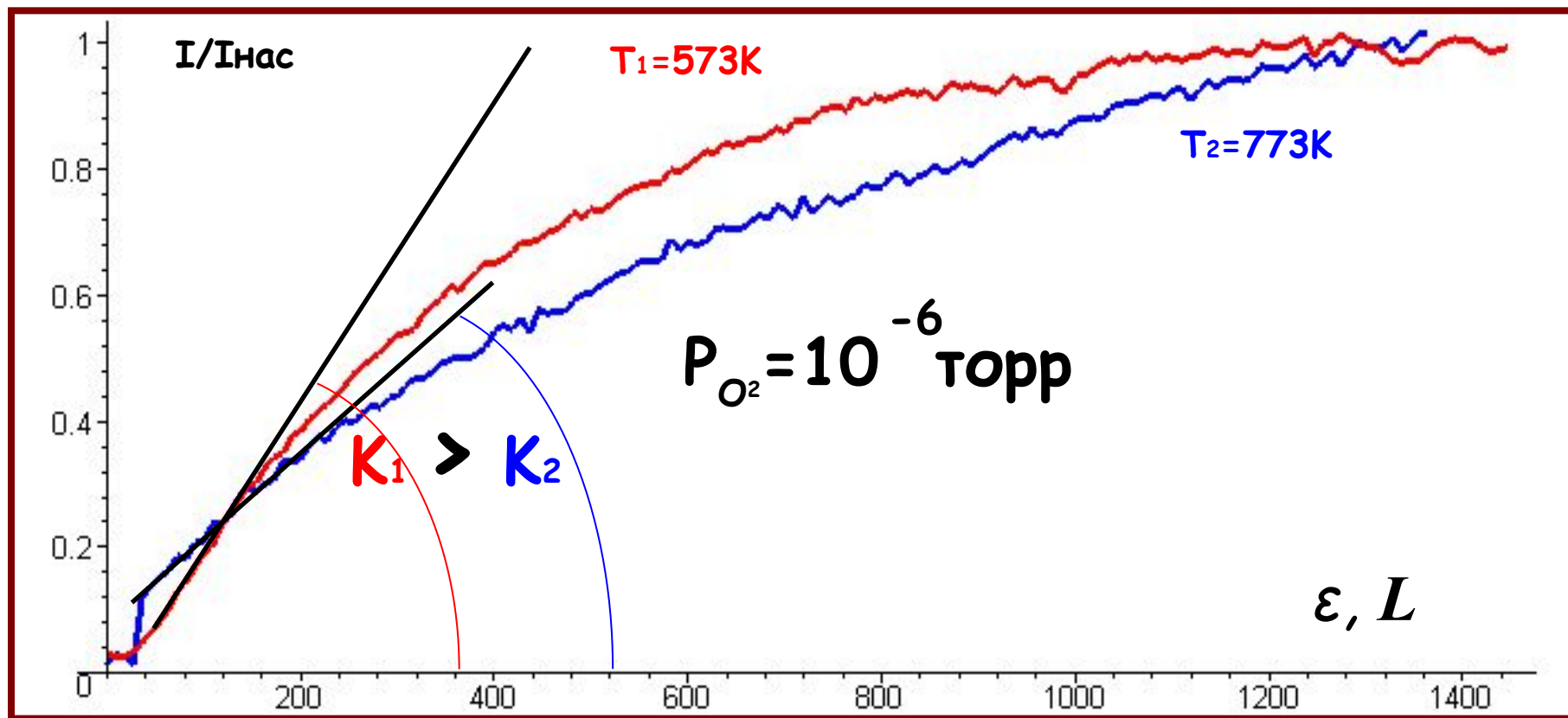
Фотоэлектронные спектры Ni 2p<sub>3/2</sub> (а) и O 1s (б). Спектры 2 получены при  $T=618 K$  и  $\epsilon = 30 L$ , 1– после распыление ионной ( $Ar^+$ ) бомбардировкой поверхностного слоя при температуре нагрева  $T=873 K$  в течение 20 мин



# Исследование кинетики окисления никеля



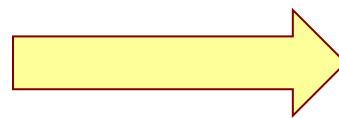
# Кинетика образования оксидной фазы на поверхности Ni



Зависимость интенсивности  $I$  пика O 1s фотоэлектронов от времени экспозиции  $t$  при температурах 573 и 773 К.

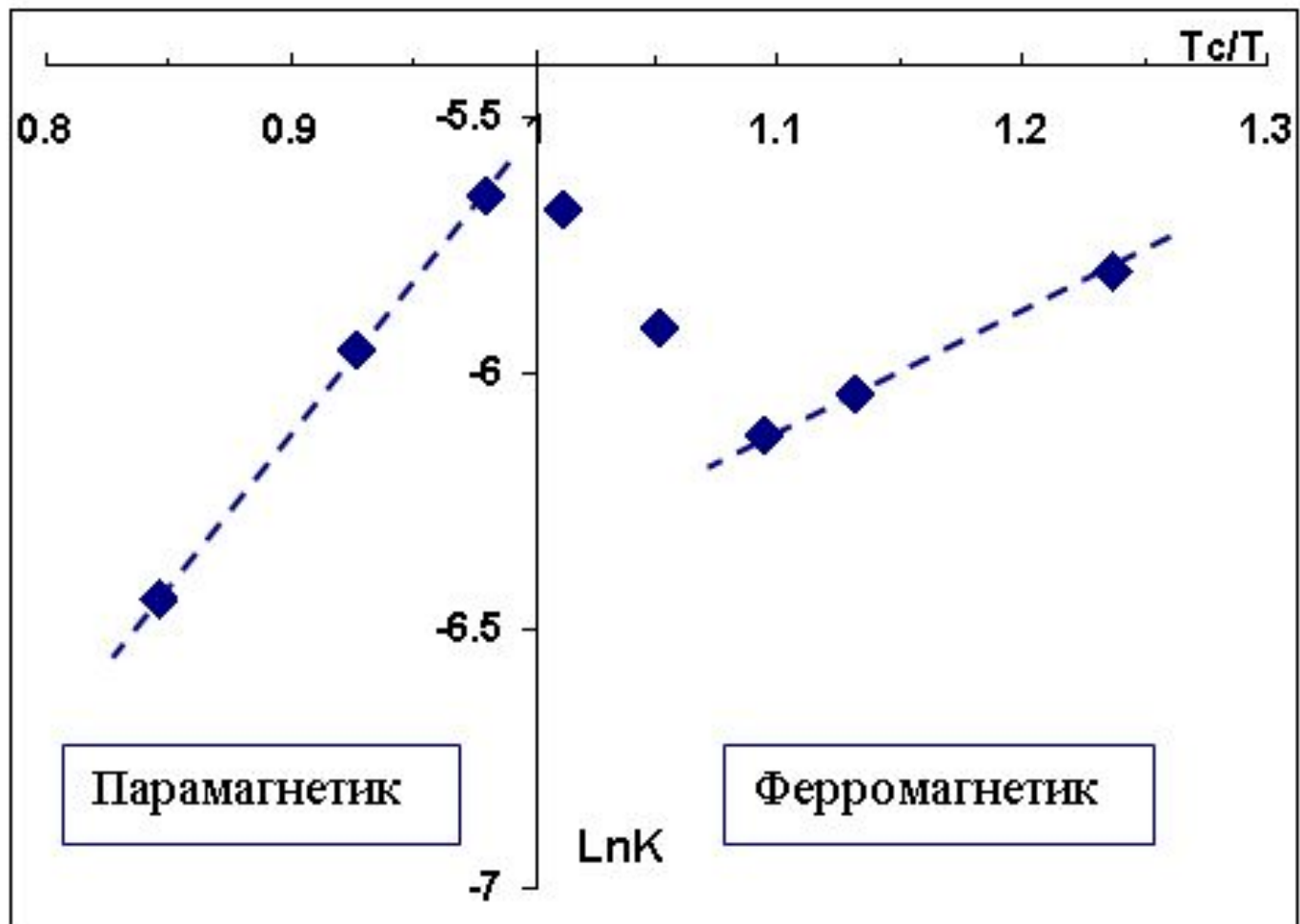
Скорость  
окисления

$$K = dI/dt$$



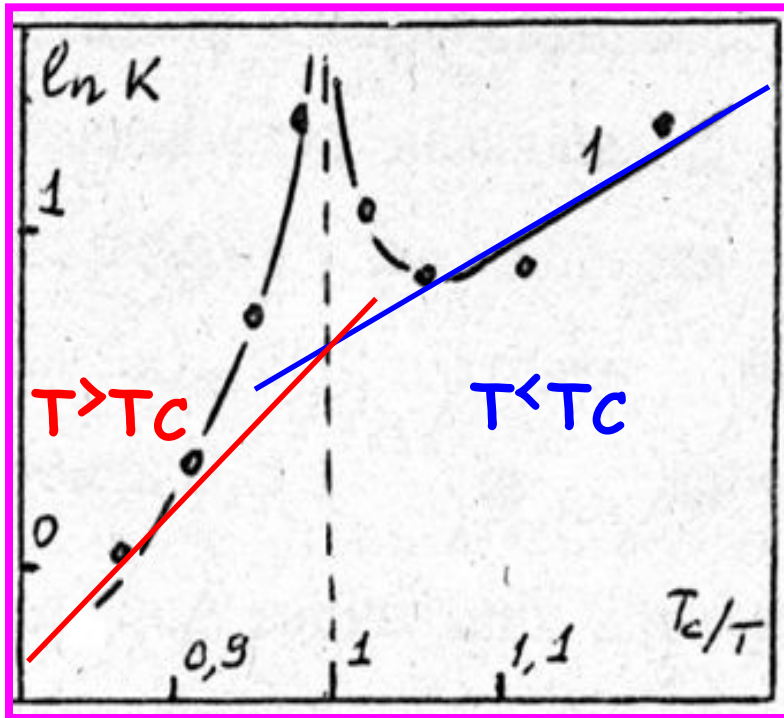
$$\begin{matrix} T_1 < T_2 \\ K_1 > K_2 \end{matrix}$$



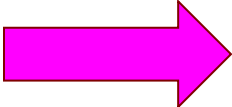


Зависимость скорости образования начальной оксидной фазы К от обратной температуры.

# Зависимость скорости образования на поверхности Ni оксидной фазы от обратной температуры.



Регистрация магнитного состояния Ni.



$$K \sim \exp(E_A/T) \Rightarrow \ln K \sim E_A/T$$



$$E_A^{T > T_c} > E_A^{T < T_c}$$

Методика определения магнитного состояния Ni

В.Д. Борман, Е.П. Гусев, Ю.Ю. Лебединский, А. П. Попов, В.И.Троян//ЖЭТФ 95,4,1378(1989)]

!!! ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПЕРЕХОДА !!!



-Представлена методика, позволяющая на основе измерения кинетических зависимостей степени окисления поверхности поликристаллического никеля судить о фазовом состоянии материала.

-По измеренным зависимостям интенсивности пика O1s ( $BE=530,5$  эВ) от температуры определена скорость роста оксидной фазы на поверхности Ni в зависимости от экспозиции и температуры. При этом было обнаружено, что скорость окисления на начальной стадии с увеличением температуры уменьшается, что можно трактовать как процесс с отрицательной энергией активации.

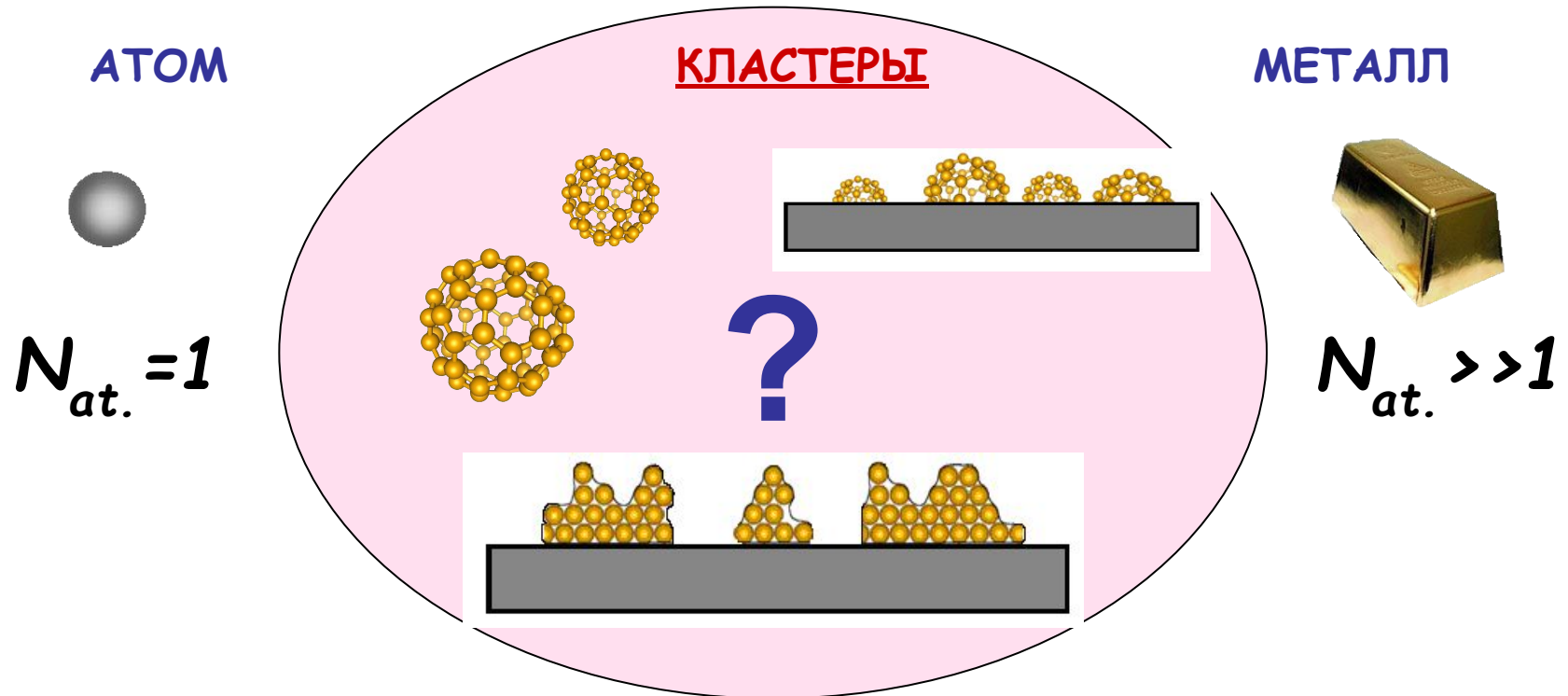
-Обнаружено аномальное поведение скорости образования оксидной фазы в окрестности точки Кюри при субмонослойных покрытиях. В точке Кюри наблюдается максимум скорости образования оксидной фазы, а в ферромагнитной – минимум.

-С ростом степени заполнения поверхности островками оксидной фазы особенности вблизи точки Кюри исчезают. Наблюдаемое изменение энергии активации процесса при переходе через  $T_k$ . Такое поведение скорости образования оксидной фазы в окрестности  $T_k$  обусловлено влиянием динамики флуктуации магнитного момента в точке фазового ферро – пара перехода позволяющее при использовании данной методики судить о фазовом состоянии вещества.

**Исследование окисления нанокластеров  
никеля сформированных на ВОПГ в  
окрестности точки Кюри методом РФЭС**

# Нанокластер -> счетное число атомов -> особые свойства:

- Электронная структура (переход металл-неметалл);
- Атомная структура (кристалл-аморфн.тело-жидкость);
- Физико-химические свойства (каталитическая активность).



## ПОВЕРХНОСТЬ НАНОКЛАСТЕРОВ

Появление случайного потенциала

- Электронная структура
- Локализация электронов
- Переход металл-неметалл;

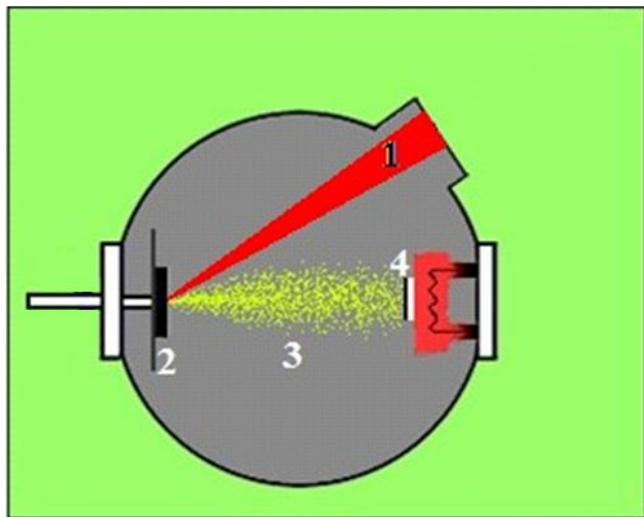
Фазовое состояние

- Кристаллизация
- Плавление
- Переход огрубления

Увеличение площади

- Физ.-Хим. свойства
- Каталитическая активность

# Формирования и контроль размеров наноластеров Ni на ВОПГ с изменением температуры подложки.



Принцип ИЛО: импульс лазерного излучения (1), поверхность мишени (2), плазменный факел (3), подложка (4).

Наиболее явные особенности и преимущества метода ИЛО для формирования кластеров нанометрового размера и тонких плёнок, отличающие его от методов, основанных на термическом испарении, следующие:

- высокая прецизионность (контроль количества осаждённых атомов) до 0.01 монослоя;
- отсутствие ограничений на материал мишени (возможность формирования нанокластеров любых металлов на подложке);
- кинетическая энергия эмитированных частиц  $E \leq 100$  эВ, что значительно превышает соответствующее значение для термического осаждения;
- возможность существенного влияния на формирование осаждаемой пленки эффекта самораспыления.

В силу данных характеристик метод ИЛО является одним из наиболее удобных методов формирования ультратонких пленок и нанокластеров металлов на поверхности различных подложек при проведении экспериментальных исследований. В дополнение к этому, в случае попеременного использования нескольких мишеней возможен рост сплавных покрытий с заданной концентрацией, что и объясняет его использование в работе.

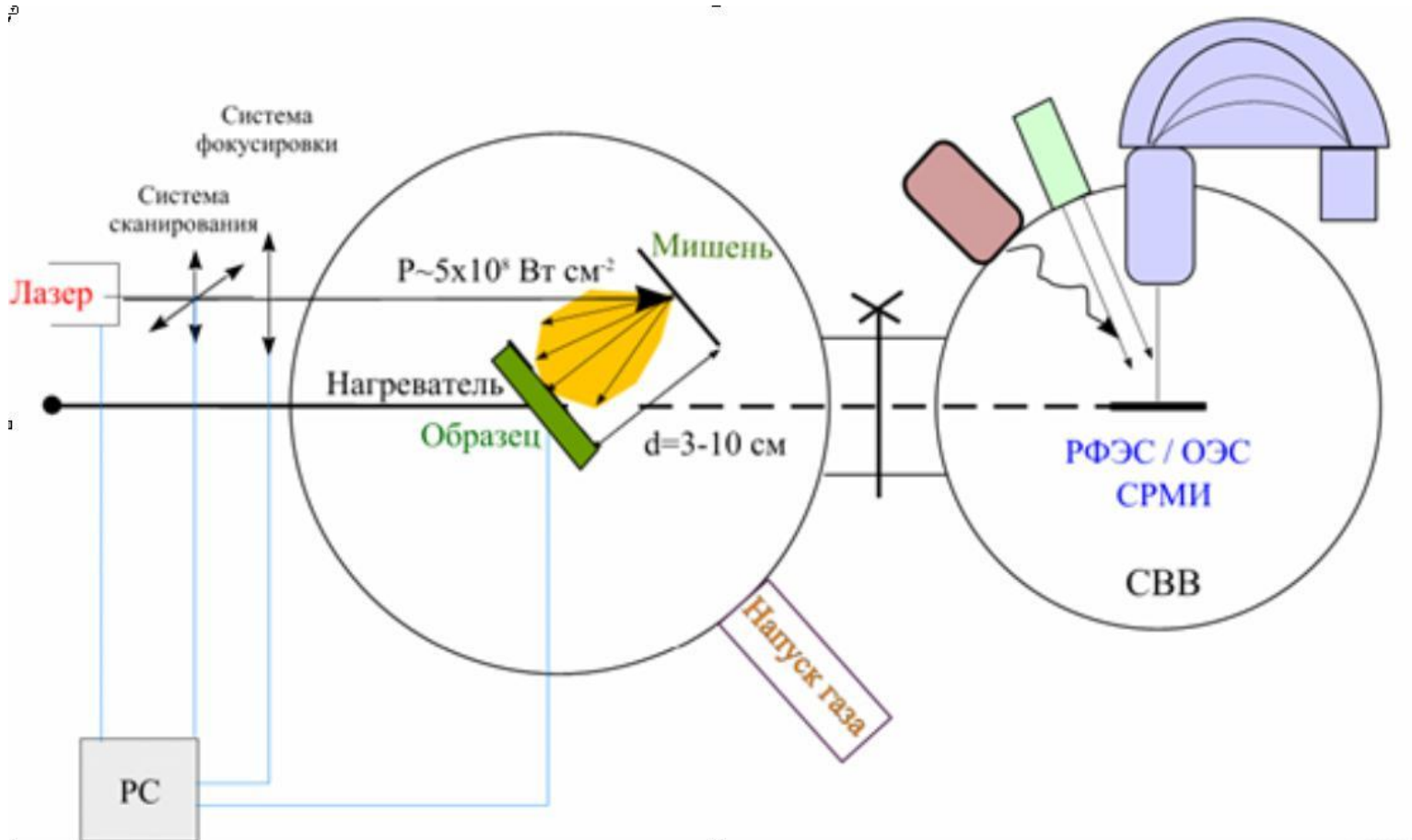
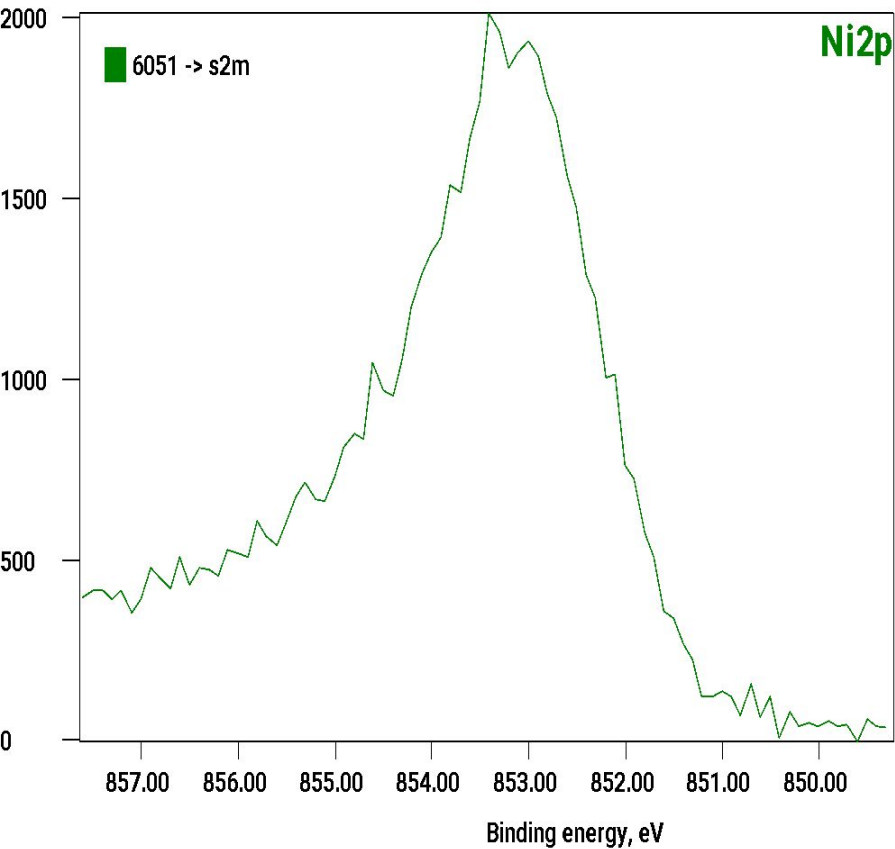
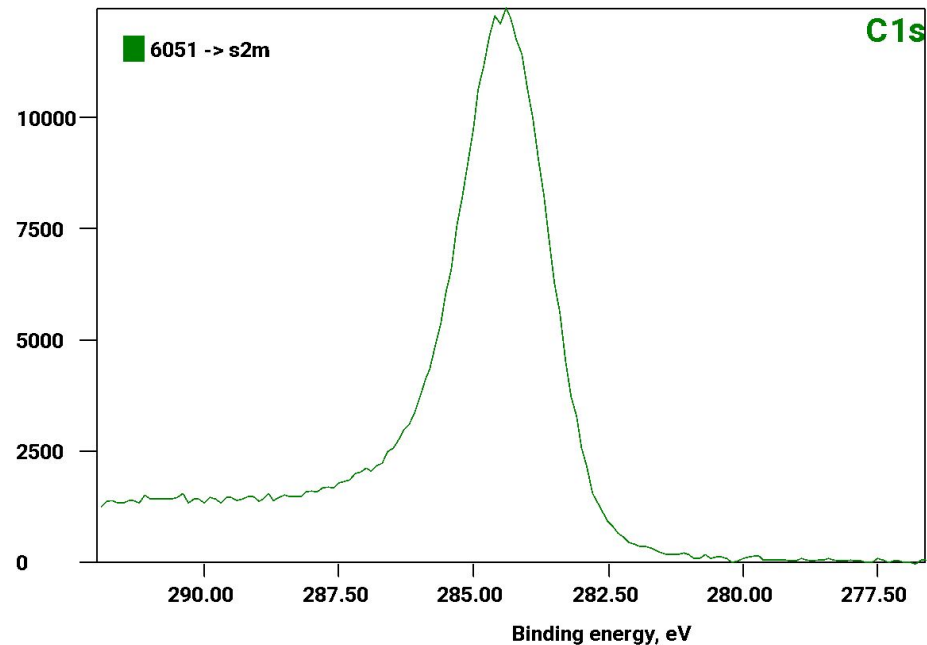


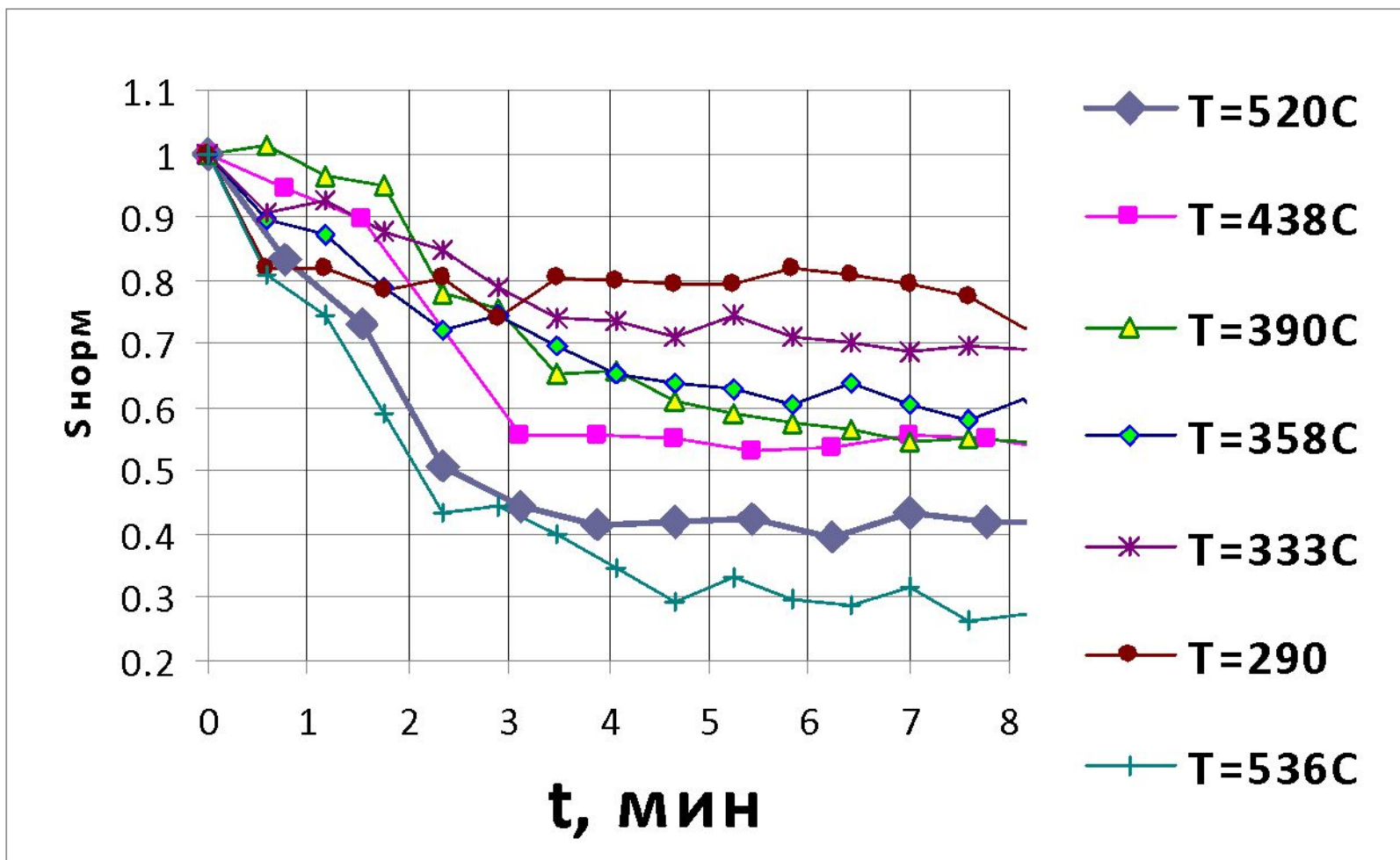
Схема устройства и внешний вид СВВ комплекса для импульсного лазерного осаждения и *in situ* исследования электронной структуры и топологии поверхности сверхтонких слоев и нанокластеров процессе их роста методами РФЭС, ОЭС, СТМИ и масс-спектрометрии, созданный на базе электронного спектрометра XSAM-800 (Kratos)



Далее с нагревом образца было зафиксировано, что площадь под пиком Ni 2p<sub>3/2</sub> уменьшается, при этом интенсивность пика так же уменьшается. Такое поведение может быть вызвано созреванием крупных кластеров Ni на поверхности за счет поедание более маленьких. В таком случае если высота кластера становится больше длины свободного пробега фотоэлектрона, то общий сигнал с увеличением кластеров будет увеличиваться за счет уменьшения эффективной толщины сбора сигнала.

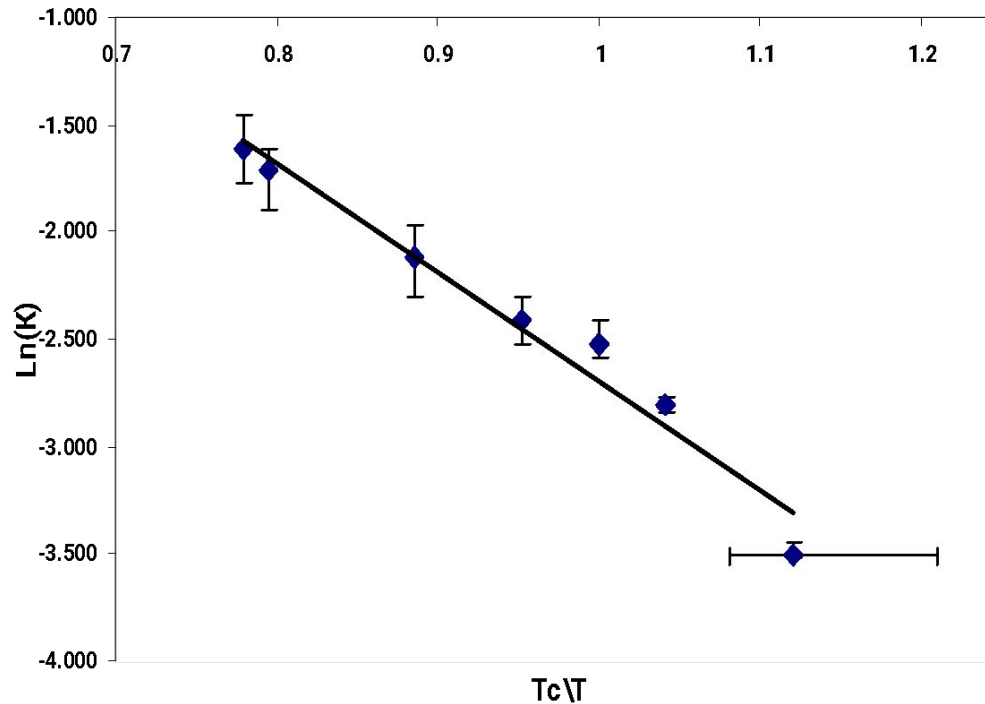
Фотоэлектронные спектры Ni 2p<sub>3/2</sub> и C 1s. Спектры получены для нанокластеров Ni сформированных на поверхности ВОПГ методом ИЛО с числом осажденных импульсов N=400 в условиях СВВ при комнатной температуре.





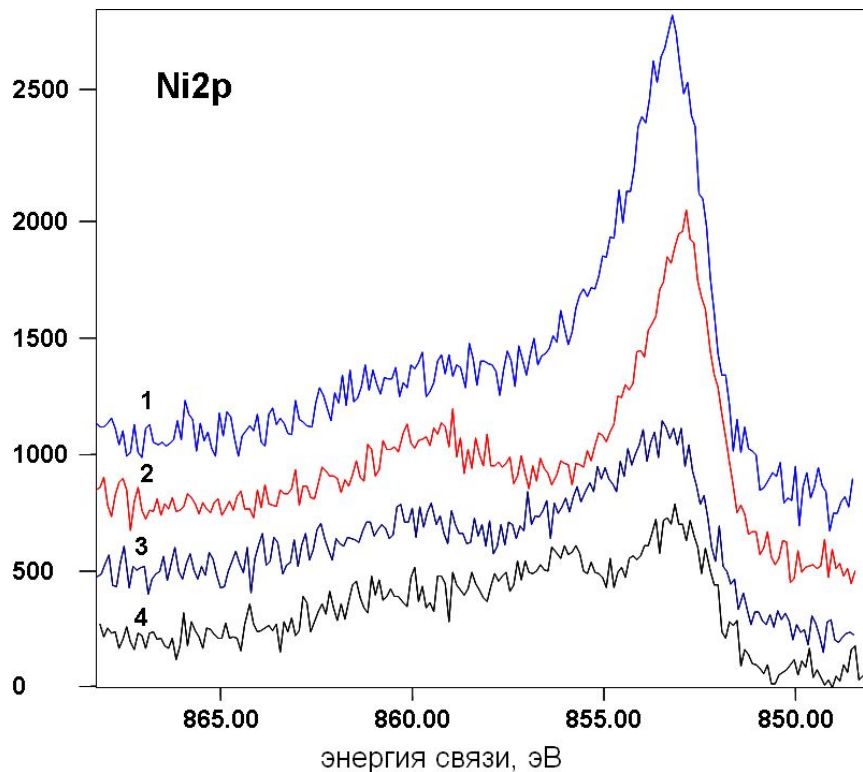
Кинетические зависимости убывания площади под пиком  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  нормированная на площадь пика в начальный момент времени

# Зависимость логарифма скорости ухода площади $Ni\ 2p_{3/2}$ во время нагрева (источник рентгеновского излучения $Al\ K\alpha$ )



Определенное по наклону зависимости представленной значение энергии активации процессов роста нанокластеров на поверхности, из выражения  $K=K_0\exp(-E_a/T)$ , дает оценочную величину 0,17 эВ. Что находится в соответствии с наблюдаемой величиной 0,13 эВ для роста кластеров  $Cu$  на поверхности  $TiO_2$ .





**Фотоэлектронные спектры Ni 2p<sub>3/2</sub> (а) и O 1s (б). Спектры получены для нанокластеров Ni сформированных на поверхности ВОПГ методом ИЛО с числом осажденных импульсов N=400 в условиях СВВ при комнатной температуре. Спектры соответствуют температурам 1 - T=293 К, 2 - 573 К, 3 - 613 К и 4 - 773 К.**

Для исследования образования оксида на нанокластерах Ni при различных температурах был зафиксирован средний размер нанокластеров. Следуя описанной выше методике контроля роста нанокластеров, окислялся образец Ni с числом импульсов N=400 со сформировавшимися размерами. Окисление проводилось при следующих температурах: T=293 К, 573 К, 613 К и 773 К. Полученные при этом спектры Ni 2p<sub>3/2</sub>, (спектры 1, 2, 3, 4 рис. Слева) с увеличением температуры сдвигаются в сторону меньших энергий связи, а так же уменьшаются по интенсивности, что находится в соответствии с изложенной выше методикой контроля роста нанокластеров. Спектры 3 и 4 соответствуют оксидному состоянию Ni. Спектры кислорода O1s, измеренные на никеле при указанных температурах представлены на рис. снизу (спектры 1, 2, 3, 4). Как видно из рисунка с увеличением температуры пик кислорода соответствующий оксиду Ni с энергией связи BE=530,5 эВ так же увеличивается.

