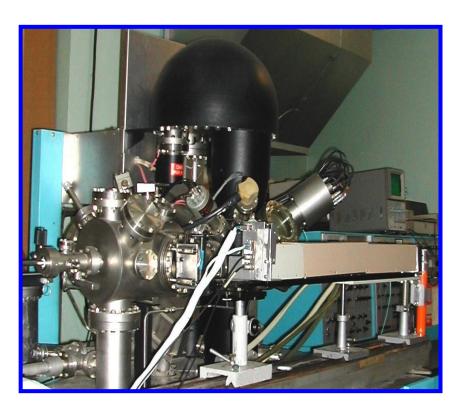
**Пекция 3** Кинетика роста островков оксидной фазы на поверхности Ni в окрестности точки Кюри. Флуктуации магнитного момента в точке фазового перехода второго рода (переход ферро-парамагнетик).

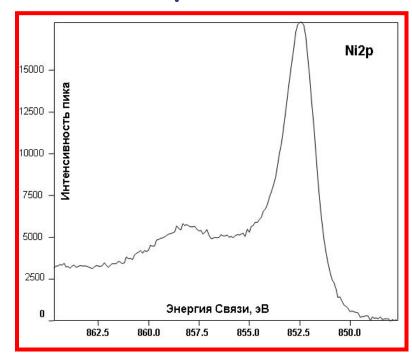
Рентгеновская Фото Электронная Спектроскопия



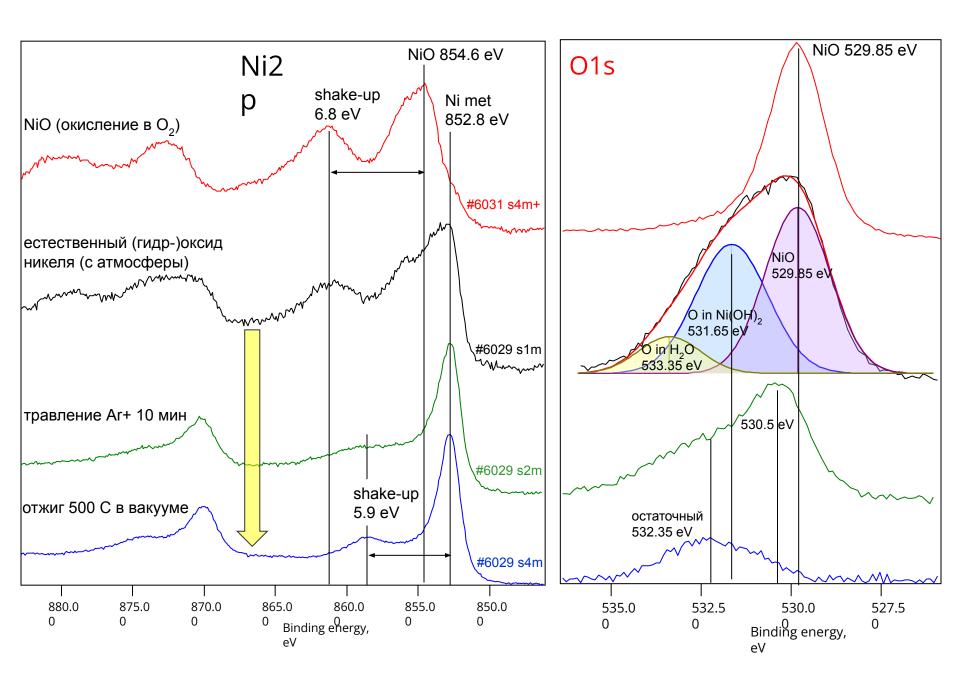
Спектр чистого Ni  $(3d^84s^2)$  при остаточном давлении  $P = 5*10^9$  торр

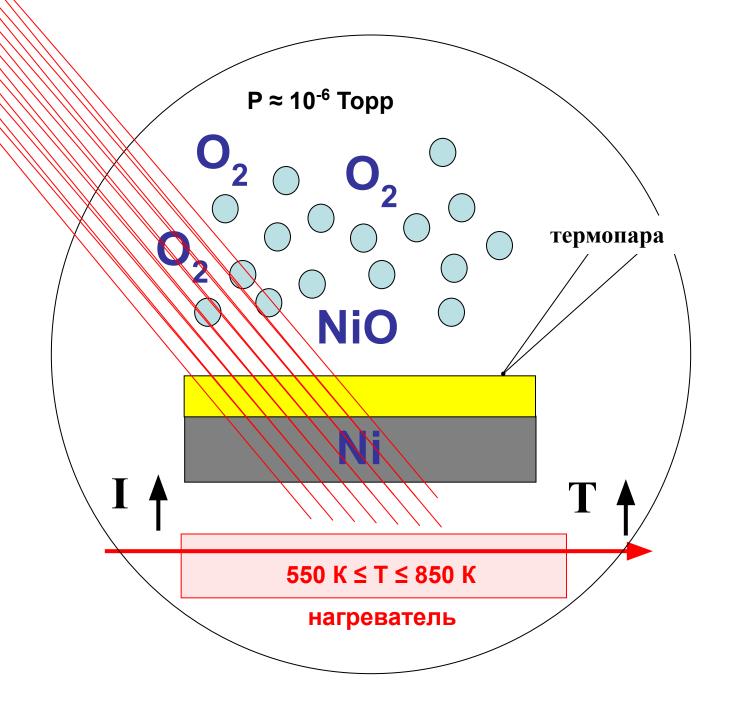
Сверхвысоковакуумный электронный спектрометр XSAM-800

РФЭС: AlKa, hv=1486.6 эВ



# Bulk Ni Исследование окисления и восстановления никеля



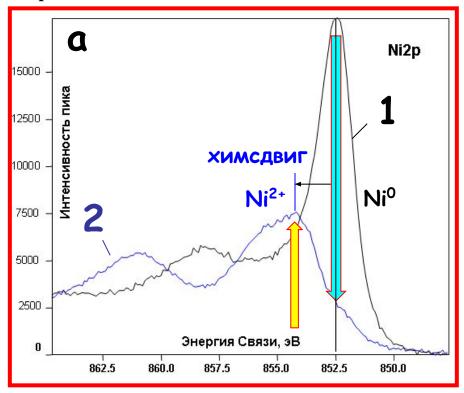


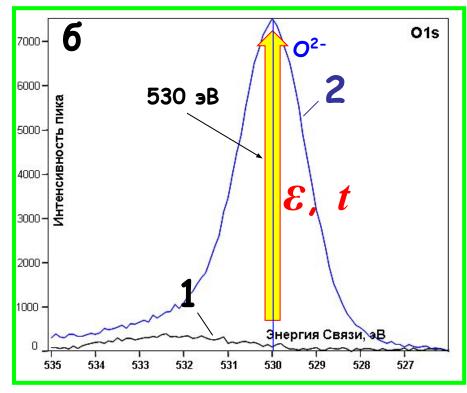
## Образование оксидной фазы NiO на поверхности Ni

#### ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

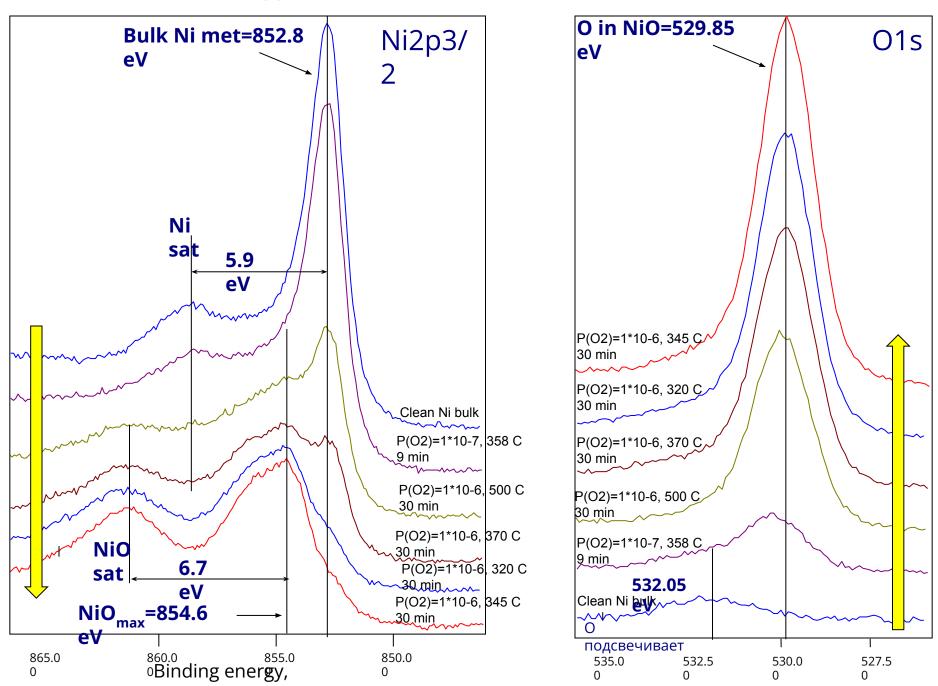
- **1**-Травление *A*r<sup>+</sup> при Р=1\*10<sup>-6</sup> торр
- **2**-Отжиг при Т = 773К и Р=1\*10<sup>-8</sup> торр

Фотоэлектронные спектры Ni 2p3/2 (a) и O 1s (б). Спектры 2 получены при  $T=618~\rm K$  и  $\epsilon=30~L$ , 1— после распыление ионной (Ar+) бомбардировкой поверхностного слоя при температуре нагрева  $T=873~\rm K$  в течение 20 мин

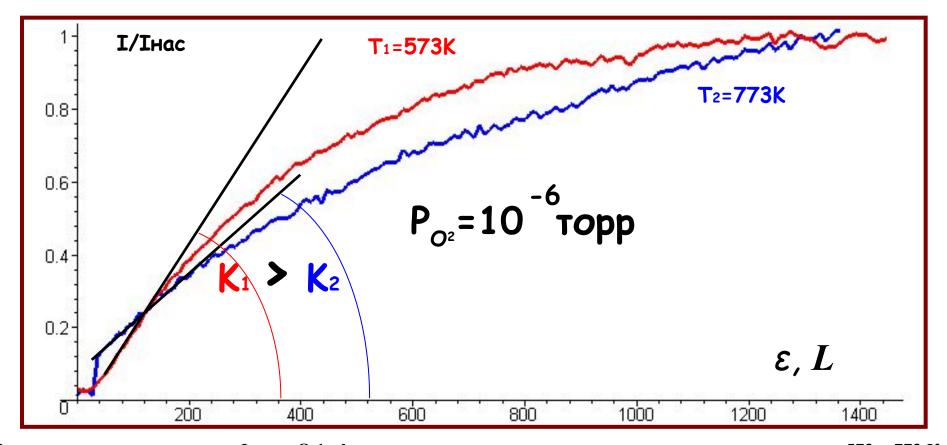




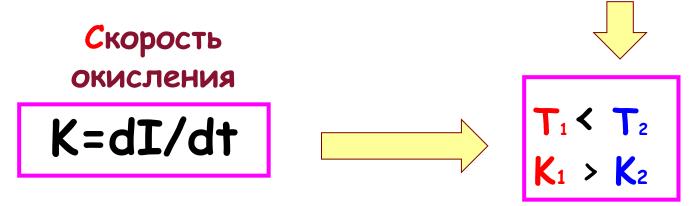
#### Исследование кинетики окисления никеля

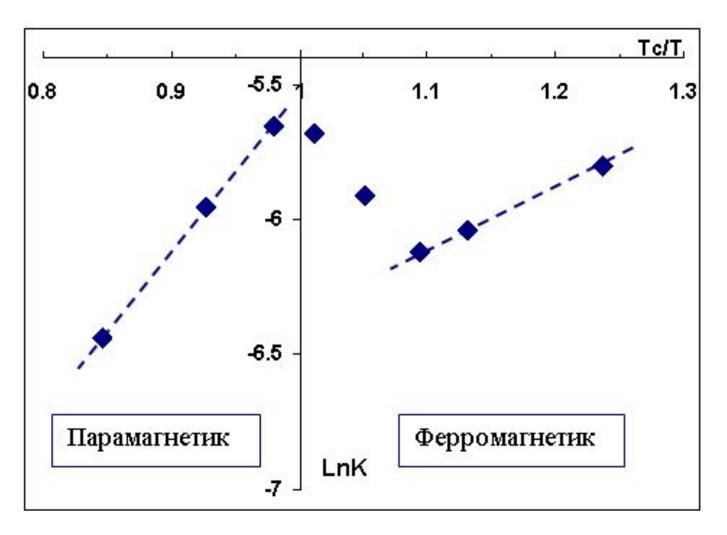


## Кинетика образования оксидной фазы на поверхности Ni



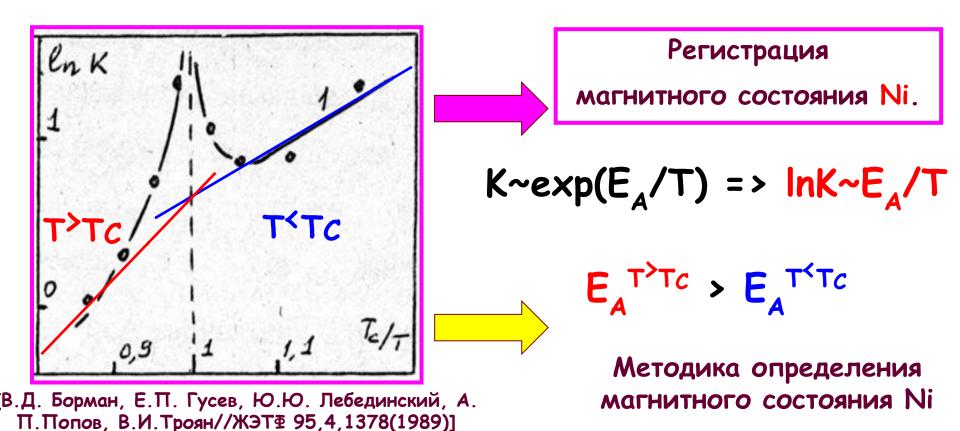
Зависимость интенсивности I пика O 1s фотоэлектронов от времени экспозиции t при температурах 573 и 773 К.





Зависимость скорости образования начальной оксидной фазы К от обратной температуры.

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



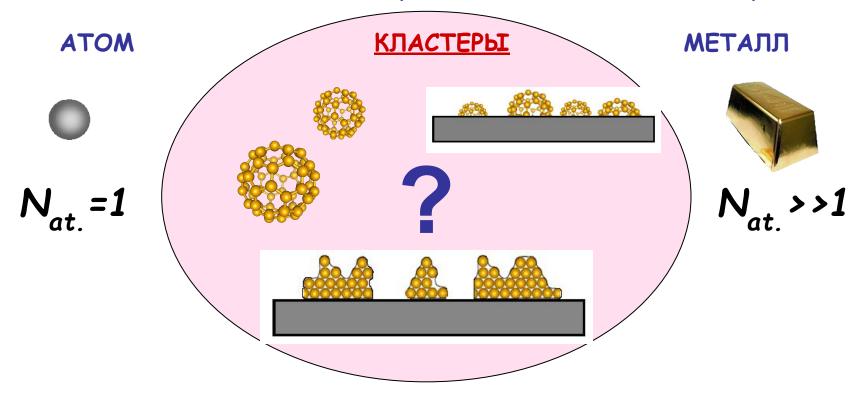
# **!!! ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПЕРЕХОДА !!!**

- -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 Тк. Такое поведение скорости образования оксидной фазы в окрестности Тк 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;

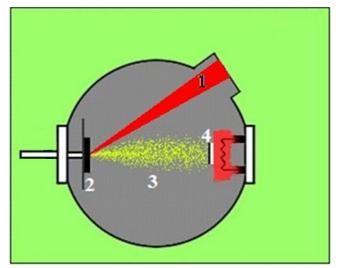
Фазовое состояние

- 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 Е≤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.

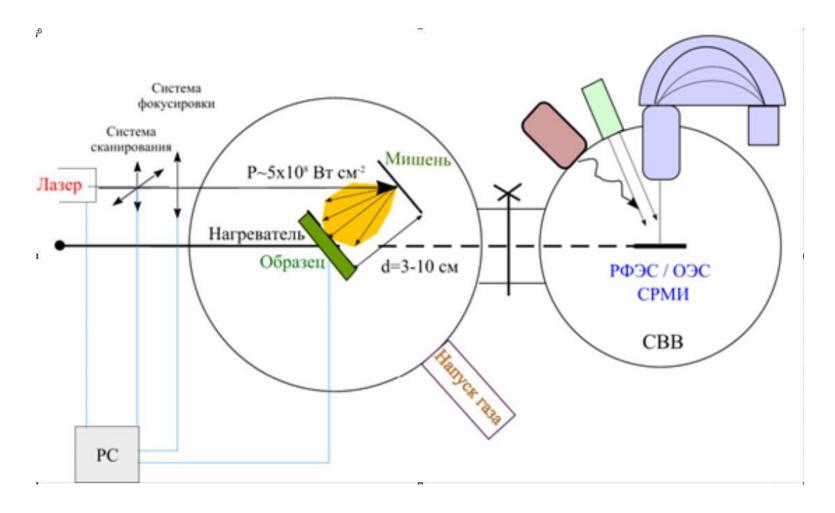
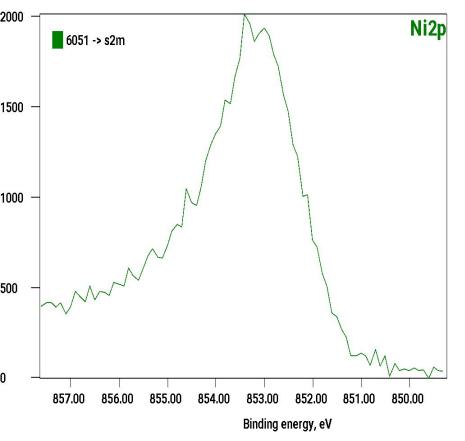
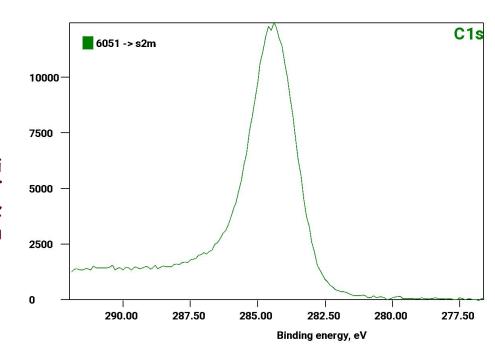


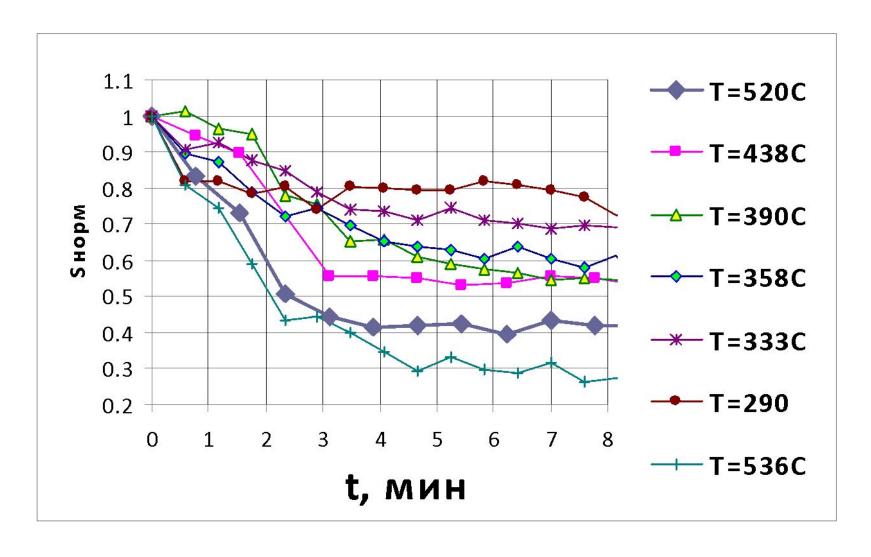
Схема устройства и внешний вид СВВ комплекса для импульсного лазерного осаждения и in situ исследования электронной структуры и топологии поверхности сверхтонких слоев и нанокластеров процессе их роста методами РФЭС, ОЭС, СРМИ и масс-спектрометрии, созданный на базе электронного спектрометра XSAM-800 (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 быть поведение может вызвано Ni крупных созреванием кластеров на поверхности за счет поедание более маленьких. В таком случае если высота кластера становится свободного больше длины пробега фотоэлектрона, то общий сигнал с увеличением будет кластеров увеличиваться счет 30 эффективной уменьшения толщины сбора сигнала.

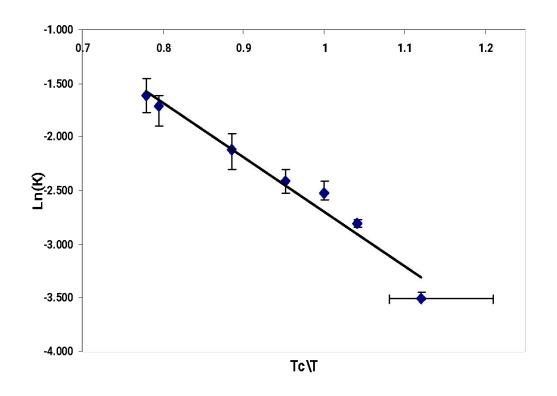
Фотоэлектронные спектры Ni 2p3/2 и C 1s. Спектры получены для нанокластеров Ni сформированных на поверхности ВОПГ методом ИЛО с числом осажденных импульсов N=400 в условиях CBB при комнатной температуре.



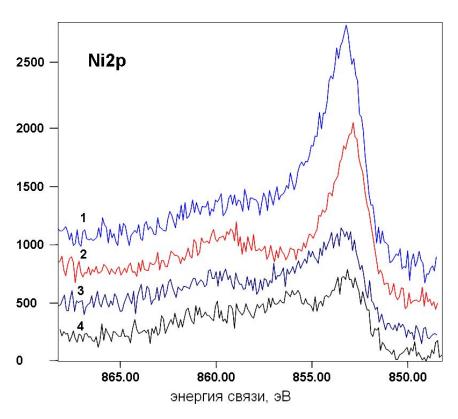


Кинетические зависимости убывания площади под пиком Ni 2p<sub>3/2</sub> нормированная на площадь пика в начальный момент времени

# Зависимость логарифма скорости ухода площади Ni 2p3/2 во время нагрева (источник рентгеновского излучения Al Ka



Определенное по наклону зависимости представленной значение энергии активации процессов роста нанокластеров на поверхности, из выражения  $K=K_0\exp(-E_\alpha/T)$ , 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> (a) 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 K, 2 - 573 K, 3 - 613 K и 4 - 773 K.

Для исследования образования оксида на нанокластерах Ni при различных температурах был зафиксирован средний размер нанокластеров. Следуя описанной выше методики контроля роста нанокласетров, окислялся образец Ni с числом импульсов N=400 со сформировавшимися размерами. Окисление проводилось при следующих температурах: Т=293 К, 573 К, 613 К и 773 К. Полученные при этом спектры Ni  $2p_{3/2}$ , (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.

