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

Рентгеновская Фото Электронная Спектроскопия



Спектр чистого Ni (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) при остаточном давлении P = 5\*10° 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 Ar<sup>+</sup> при P=1\*10<sup>-6</sup> торр 2-Отжиг при T = 773К и P=1\*10<sup>-8</sup> торр

Фотоэлектронные спектры Ni 2p3/2 (a) и O 1s (б). Спектры 2 получены при T=618 K и  $\varepsilon$  =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 І пика О 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.



П.Попов, В.И.Троян//ЖЭТ⊈ 95,4,1378(1989)]

# магнитного состояния Ni

## **Ш ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПЕРЕХОДА Ш**

-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 эB) 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);
- П Атомная структура (кристалл-аморфн.тело-жидкость);
- □ Физико-химические свойства (каталитическая активность).

![](_page_10_Figure_4.jpeg)

### 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.

![](_page_11_Picture_1.jpeg)

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.

![](_page_12_Figure_0.jpeg)

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)

![](_page_13_Figure_0.jpeg)

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.

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 Нα 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.

![](_page_13_Figure_3.jpeg)

![](_page_14_Figure_0.jpeg)

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

![](_page_15_Figure_1.jpeg)

Определенное по наклону зависимости представленной значение энергии активации процессов роста нанокластеров на поверхности, из выражения K=K<sub>0</sub>exp(-E<sub>a</sub>/T), дает оценочную величину 0,17 эВ. Что находится в соответствии с наблюдаемой величиной 0,13 эВ для роста кластеров Си на поверхности TiO<sub>2</sub>.

![](_page_16_Figure_0.jpeg)

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 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<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.

![](_page_16_Figure_3.jpeg)

энергия связи, эВ