

УДК 620.22:621:539.3

## ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Э.П. Суровой, Ю.Ю. Власова, С.М. Сирик

*Проведены систематические исследования и установлены закономерности влияния термообработки при  $T = 473-673\text{ K}$  на оптические свойства наноразмерных слоев никеля ( $d = 2-43\text{ нм}$ ). Степень термического превращения наноразмерных пленок Ni зависит от их первоначальной толщины, времени и температуры термообработки. Установлено, что в процессе термической обработки никеля образуется оксид никеля (II). Изучены кинетические особенности процесса формирования оксида никеля.*

*Ключевые слова: термопревращения, никель, оксид никеля (II), наноразмерные слои.*

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры наноразмерной толщины. Это обусловлено тем, что указанные объекты обладают рядом уникальных свойств, нехарактерных для материалов в массивном состоянии, что вызывает большой интерес к ним со стороны как учёных и исследователей, так и разработчиков аппаратуры [1-11].

Никель является основой большинства суперсплавов – жаропрочных материалов, применяемых в аэрокосмической промышленности для деталей силовых установок. Из чистого никеля изготавливаются различные аппараты, приборы, котлы и тигли с высокой коррозионной стойкостью и постоянством физических свойств. Особое значение имеют никелевые материалы в изготовлении резервуаров и цистерн для хранения в них пищевых продуктов, химических реагентов [1, 2, 12, 17].

В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях Ni различной толщины до и после термообработки ( $T = 473-673\text{ K}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$ ) путем нанесения тонких ( $2 - 43\text{ нм}$ ) пленок никеля на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [13-15]. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибденовой жести. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые

подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе бихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [13-15]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне  $300 - 1100\text{ нм}$ . Толщину полученных пленок определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной  $h = 0,1\text{ мм}$ ) после нанесения на нее пленки никеля. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1\text{ K}$  составляет  $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}\text{ г/см}^2$ . Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ( $T = 473-673\text{ K}$ ) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Тулячка ЗП». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований оптических свойств пленок никеля, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок никеля до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 (в качестве примера) представлены спектры поглощения пленок никеля в диапазоне толщин  $d = 2 - 34\text{ нм}$ .

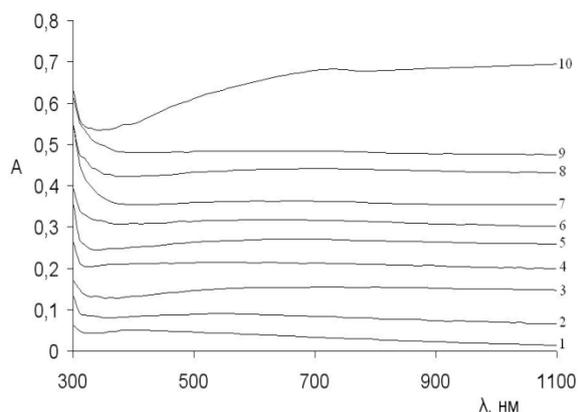


Рисунок 1 - Спектры поглощения пленок никеля толщиной: 2 (1); 5 (2); 8 (3); 11 (4); 14 (5); 17 (6), 19 (7); 23 (8); 26 (9); 34 (10) нм

По мере увеличения толщины слоев никеля наблюдается увеличение оптической плотности в исследованном интервале длин волн.

При анализе спектров зеркального отражения было установлено, что отражательная способность пленок Ni зависит от толщины пленок. По мере увеличения толщины пленок никеля отражательная способность во всем спектральном диапазоне ( $\lambda = 190 - 1100$  нм) возрастает.

Установлено, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале  $\lambda = 380 - 1100$  нм и увеличением в интервале  $\lambda = 300 - 380$  нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \approx 3,53$  эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II) ( $E \approx 3,47$  эВ) [16]. Поэтому было сделано предположение, что при термической обработке пленок никеля основным продуктом взаимодействия их с ингредиентами окружающей среды является оксид никеля (II).

На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок никеля толщиной  $d = 19$  нм до и после термической обработки при  $T = 573$  К.

При увеличении или уменьшении температуры, при которой осуществлялась термическая обработка, закономерности изменения спектров поглощения независимо от исход-

ной толщины пленок никеля сохраняются – наблюдается уменьшение оптической плотности образцов. При примерно одинаковой исходной толщине пленок никеля с увеличением температуры имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок никеля (вплоть до 43 нм) при постоянной температуре (в интервале температур 473 – 673 К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок никеля также возрастают.

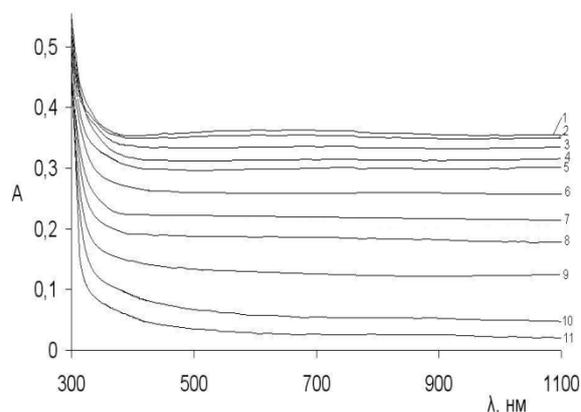


Рисунок 2 - Спектры поглощения пленки Ni ( $d = 19$  нм) до и после термообработки: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 90 (7), 120 (8), 180 (9), 240 (10), 300 (11) мин при  $T = 573$

Для выяснения закономерностей процесса окисления наноразмерных слоев никеля (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения образцов разной толщины до и после термообработки образцов при разной температуре) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения никеля в оксид никеля (II)  $\alpha = f(\tau)$  при длине волны 750 нм. Для построения кинетических кривых был выбран диапазон длин волн  $\lambda = 700-1100$  нм, в котором исходные образцы пленок никеля поглощают, а оксид никеля не поглощает свет.

**Оптическая плотность ( $A_{обр}$ ) пленки никеля зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя никеля ( $A_{Ni}$ ) и оксида никеля (II) ( $A_{NiO}$ ):**

$$A_{обр} = A_{Ni} + A_{NiO}.$$

Если обозначить через  $\alpha$  степень термического превращения пленок никеля в оксид никеля (II), то при длине волны (например,  $\lambda = 750$  нм), соответствующей спектральной области, в пределах которой никель поглощает, а оксид никеля (II) практически не поглощает свет, текущие оптические плотности пленок никеля ( $A_{Ni}$ ) и оксида никеля (II) ( $A_{NiO}$ ) можно представить в следующем виде:

$$A_{Ni} = A_{Ni}^1 \cdot (1 - \alpha),$$

$$A_{NiO} = A_{NiO}^1 \cdot \alpha,$$

где  $A_{Ni}^1$ ,  $A_{NiO}^1$  – предельные значения оптической плотности слоев никеля и оксида никеля (II) при  $\lambda = 750$  нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки никеля в оксид никеля (II):

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

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

Известно, что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – оксид никеля – никель – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления ( $n$ ), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна ( $R$ ) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4,$$

где  $R_1$  – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – оксид никеля;  $R_2$  – зеркально отраженная световая волна от границы оксид никеля – никель;  $R_3$  – зеркально отраженная световая волна от границы никель – стекло;  $R_4$  – зеркально отраженная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих:

$$A = A_{обр} + A_{отр} + A_{рас},$$

где  $A_{обр}$  – значение оптической плотности образца;  $A_{отр}$  – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца;  $A_{рас}$  – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок никеля пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением и, как следствие,  $A_{рас}$  можно считать  $\approx 0$ . Тогда:

$$A = A_{обр} + A_{отр},$$

$$A = \lg I_{пад} / I_{прош} = \lg I_{пад} - \lg I_{прош},$$

$$\lg I_{прош} = \lg I_{пад} - A.$$

Коэффициент зеркального отражения:

$$R = I_{отр} / I_{пад};$$

$$I_{отр} = R I_{пад},$$

$$A_{образца} = \lg I_{вход} / I_{прош} = \lg I_{вход} - \lg I_{прош},$$

где  $I_{пад}$ ,  $I_{прош}$ ,  $I_{отр}$ ,  $I_{вход}$  – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света.

$$I_{вход} = I_{пад} - I_{отр} = I_{пад} \cdot (1 - R).$$

$$I_{пад} = I_{вход} + I_{отр},$$

После преобразований окончательная формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{обр} = A + \lg(1 - R).$$

В результате обработки спектров поглощения было установлено, что степень термического превращения пленок никеля зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки.

На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок никеля при  $T=573$  К в зависимости от первоначальной толщины образцов. Прежде всего, было отмечено, что степень превращения образцов по мере увеличения  $v_{117}$  ни термообработки возрастает.

Так же в ходе исследований было установлено, что степень превращения пленок никеля зависит от толщины пленок.

В зависимости от первоначальной толщины пленок никеля кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках 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,  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $\tau$  – время взаимодействия. По мере увеличения толщины пленок никеля 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 фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) систем Ni – NiO и контактная разность потенциалов в интервале давлений ( $P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5}$  Па) для пленок Ni, NiO. Построена диаграмма энергетических зон систем Ni – NiO. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Ni – NiO (из-за несоответствия меж-

ду работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запорный электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Ni – NiO (для пленок никеля различной толщины) составляет  $\sim 10^6 - 10^7$  В/см.

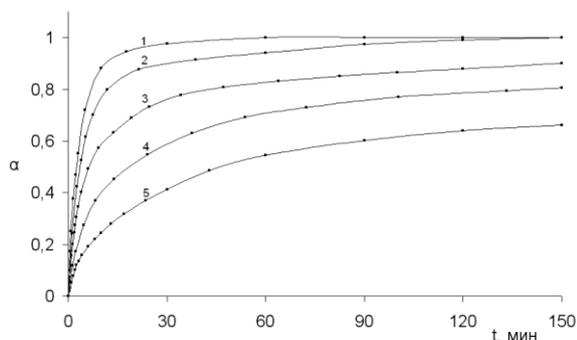


Рисунок 3 - Зависимость степени превращения никеля от толщины пленок в процессе термообработки при температуре  $T = 573$  К: 1) 6 нм, 2) 12 нм, 3) 19 нм, 4) 26 нм, 5) 34 нм

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

Согласно представлениям [17–20] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в приповерхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала “зародышей”, а после образования нескольких периодов решетки и переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В процессе химической адсорбции [19, 20] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорбции  $O_2$  свободный электрон решетки оксида никеля (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности NiO) все в большей степени локализуется около той

точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода. При этом между атомами кислорода и поверхностью NiO возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами ( $e S e$ ) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью NiO



Необходимые для ионизации сорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида никеля и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов никеля, оксида никеля с образованием дырок.

Образующийся в процессе получения и термической обработки пленок никеля слой оксида никеля будет препятствовать перемещению катионных вакансий от поверхности NiO к границе контакта Ni – NiO и, таким образом, тормозить взаимодействие никеля с кислородом. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения катионных вакансий в системе Ni – NiO возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое Ni – NiO, которое стимулирует движение катионов никеля к поверхности NiO.

При этом, для оксидов, у которых основными носителями заряда являются дырки, может быть реализован кубический и логарифмический законы роста тонких пленок (оксид никеля – полупроводник  $p$ -типа).

В том случае, когда толщина пленки NiO менее 5 нм электрическое поле на контакте Ni – NiO (напряженность электрического поля составляет  $\sim 10^6$  В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного и обратного логарифмического законов.

Ионы кислорода ( $O^{2-}$ ) в приповерхностной области оксида никеля создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области NiO появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т.е. формируются катионные вакансии, наличие которых облегчает перемещение катионов  $Ni^{2+}$  от металла к внешней поверхности формируемой системы Ni – NiO.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука. 1966. – 203 с.
2. Степанов А.Л. Синтез и измерения магнитных свойств наночастиц никеля во фториде магния // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. вып. 4. С. 49-54.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilизированный фотоэффект. – М.: Наука. 1980. – 384 с.
4. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. // Новосибирск: Наука. 1991. – 138 с.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера. 2006. – 336 с.
7. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
8. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO<sub>3</sub> // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.
10. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы, 2012, Т. 48, № 7. С. 819-824.
11. Суrowой Э. П., Борисова Н. В. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO<sub>3</sub> // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120.
12. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: «Изд. АН СССР». 1960. – 592 с.
13. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry. 2009. Vol. 83. № 13. P. 2302-2307.
14. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307-313.
15. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO<sub>3</sub> // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539-1543.
16. Физические величины. Справочник. / Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова – М.: Энергоатомиздат. 1991. – 1234 с.
17. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
18. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит.-ра. 1962. – 415 с.
19. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
20. Волькенштейн Ф.Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.

УДК 620.22:621:539.3

## МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА В АТМОСФЕРЕ АММИАКА

В.Э. Суrowая\*, Л.Н. Бугерко, Т.Г. Черкасова\*

*При взаимодействии пленок висмута ( $d = 1 - 56$  нм) с газообразным аммиаком при  $T = 293$  К в течение  $\tau = 1$  мин – 5400 ч. образуется нитрид висмута. В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. Предложена модель превращения пленок висмута, включающая стадии адсорбции аммиака, перераспределения носителей заряда в контактном поле  $Vi - ViN$  и формирования нитрида висмута.*

*Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, нитрид висмута, химическая адсорбция газов, гетеропереходы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий стимулирует исследование свойств различных материалов, толщина которых составляет десятки и даже единицы нанометров. Одним из важнейших направлений применения висмута является производство полупро-

водниковых материалов. В получении полония-210 важного элемента радиоизотопной промышленности, который служит источником энергии на космических кораблях. Сплав 88%  $Bi$  и 12%  $Sb$  (сурьма) из этого сплава изготавливают быстродействующие усилители и выключатели. Соли висмута применяются при изготовлении красок для дорожных зна-