

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА ОСТРОВКОВ ОКИСЛА НИКЕЛЯ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ

В.Д. Б о р м а н, Ю.Ю. Л е б е д и н с к и й, В.И. Т р о я н

В настоящее время появилось большое число работ, посвященных исследованию образования окисла, в частности, окисла NiO , на стадии зародышеобразования и островкового роста [1]. Однако до сих пор не существует убедительно доказанного микроскопического механизма зарождения островков окисла. Действительно, в соответствии с [2] скорость окисления Ni на островковой стадии определяется конкуренцией десорбции O_2 с поверхности и переходом атомов O из хемосорбированного состояния в окисел по периметру островка. С другой стороны, как показано в [3], при $T \geq 500$ К кислород на Ni находится лишь в одном состоянии, которое авторы идентифицируют как кислород, принадлежащий NiO . Отсутствие при этих температурах хемосорбированного O позволяет сделать вывод о неприменимости при этих температурах модели, предложенной в [2]. Вывод о возможном микроскопическом механизме островкового роста можно сделать на основании обнаруженных в настоящей работе флуктуационных особенностей скорости роста островков в окрестности точки Кюри (T_K). Объяснить наблюдаемую аномальную зависимость скорости окисления от T оказалось возможным на основе предложенной ранее авторами флуктуационной теории активированного процесса в окрестности T_K [4] и предположения о протекании процесса перехода иона Ni^{2+} в островок за время жизни атомов O , определяемое десорбцией кислорода из состояния на границе островка.

Эксперименты проводились на электронном спектрометре X SAM-800 в интервале температур 513–743 К. Стабильность поддержания температуры составляла 0.5%. Образец представлял собой пластину поликристалла никеля чистотой 99.95%, площадью (0.5×0.6) см² и толщиной 0.05 см. В экспериментах поверхность Ni экспонировалась в кислороде с чистотой не хуже 99.95% при давлении 10^{-6} – 10^{-8} Тор. При фиксированной T снималась зависимость интенсивности (1) пика O_{1s} от времени экспозиции. Скорость роста определялась как $\frac{\Delta I}{\Delta t} = K$. Было установлено, что при комнатной температуре в зависимости от степени заполнения кислородом на Ni находится в двух состояниях. При экспозициях до $\xi = 2L$ ($L = 10^{-6}$ Тор·с) пику O_{1s} соответствует энергия связи $E_{cs} = 531.5$ эВ. С увеличением $\xi \geq 10L$ появляется интенсивный пик при $E_{cs} = 530$ эВ, который, согласно [3], соответствует сильносвязанному хемосорбированному состоянию кислорода. При $T \geq 500$ К наблюдается один симметричный пик O_{1s} с $E_{cs} = 530.5$ эВ, который идентифицировался как кислород, находящийся в составе NiO .

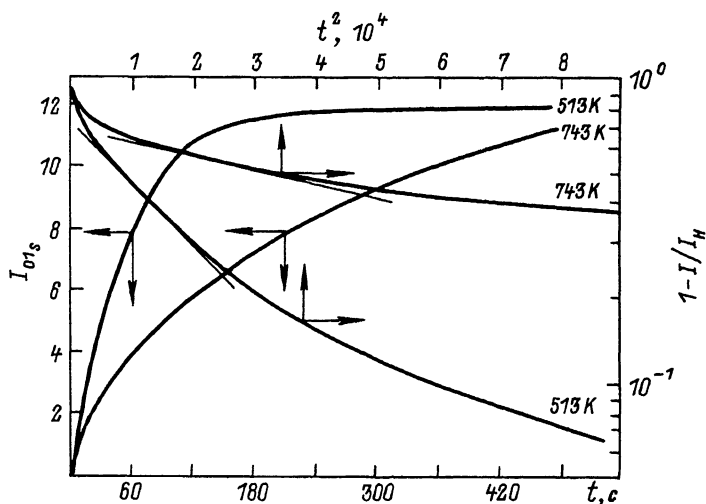


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии O_{1s} от времени экспозиции и величины $(I - I/I_N)$ от t^2 при температурах 513 и 743 К.

Возможное растворение O в объеме Ni проверялось в дополнительных опытах. При комнатной температуре поверхность Ni насыщалась кислородом (экспозиция $\mathcal{E} \approx 100 L$) и снимался фотоэлектронный спектр кислорода O_{1s} . Затем образец нагревался до температуры $T \approx 400^\circ C$ со скоростью $1.5^\circ C/s$ (скорость нагревания такая же, как и во всех проведенных опытах) и затем снова охлаждался до комнатной температуры. После этого опять производилось экспонирование поверхности Ni кислородом и снимался снова спектр O_{1s} . В результате было установлено, что растворение кислорода не превышает 20% при наибольшей температуре $400^\circ C$. Эти исследования подтверждают результаты, полученные в известных работах [5, 6]. Более того, растворение кислорода в объеме Ni в наших опытах еще меньше, поскольку кислород взаимодействовал с предварительно нагретым образцом. В этом случае, как показали проведенные дополнительные эксперименты, растворение составляло $\leq 5\%$.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности линии O_{1s} (530.5 эВ) от времени. При $t \leq 140$ с величина K при $T=743$ К меньше, чем при $T=513$ К. При $t > 140$ скорость уменьшается с уменьшением температуры. Согласно работе [2], образование оксида NiO на временах до 140 с описывается моделью островкового роста.

В предположении экспоненциальной зависимости изменения числа зародышей от времени степень заполнения (θ) окислом NiO определяется выражением [2]:

$$\theta = 1 - \exp(-KN_0\rho^2 t^2) \quad (1)$$

(N_0 - число центров зародышеобразования, K - константа скорости реакции). Из (1) следует, что зависимость интенсивности 1 пика

O_{15} ($E_{св} = 530.5$ эВ) от t для модели островкового роста должна определяться выражением

$$\ln(1 - I/I_{нас}) = A \cdot t^2 \quad (2)$$

Здесь $I_{нас}$ - интенсивность линии O_{15} при монослойном покрытии. Экспериментальные зависимости $(1 - I/I_{нас}) = f(t^2)$ в пределах ошибки опыта (см. рис. 1) совпадают с выражением (1) в интервале покрытий $\theta = 0.4-1$ при $T = 513$ К и $\theta = 0.7-1$ при $T = 743$ К, что подтверждает модель островкового роста.

На рис. 2 представлена зависимость $\ln K$ от $1/T$, построенная для $\theta = 0.25-0.9$. В отличие от аррениусовской зависимости, в исследованной области температур и θ вдали от T_K наблюдается экспоненциальное уменьшение (а не увеличение) скорости окисления с ростом T . Энергия активации $E_a < 0$. В точке Кюри (при $\theta = 0.25$) имеет место острый максимум, в ферромагнитной области наблюдается минимум и отклонение скорости от линейной в этих координатах зависимости. С увеличением θ эти особенности исчезают и при $\theta = 0.9$, наблюдается лишь изменение величины E_a , которая как в парамагнитной, так и ферромагнитной областях при росте θ увеличивается от -0.4 до -0.3 эВ при $T > T_K$ и от -0.2 до -0.1 эВ при $T < T_K$ и при переходе через T_K возрастает на 0.2 эВ. Обнаруженное уменьшение с ростом температуры скорости окисления вдали от T_K можно описать в рамках модели островкового роста, если предположить, что скорость определяется скоростью перехода ионов Ni^{2+} в оксид за время присутствия ионов O^- на границе островка. Конкурирующим этому процессу является десорбция O_2 из оксида. Тогда безразмерным параметром, определяющим скорость роста оксида, является произведение $\omega \cdot \tau$. Здесь $\omega \sim \omega_0 \exp(-E_a^{Ni}/T)$ - частота выхода ионов Ni^{2+} , а $\tau \sim \tau_0 \exp(E_a^O/T)$ - время жизни ионов O^- ($\omega_0, \tau_0, E_a^{Ni}, E_a^O$ - частотные факторы и энергии активации процессов выхода Ni^{2+} и десорбции кислорода из NiO). В соответствии с этим зависимость от температуры определяется величиной

$$K \sim \omega \tau = \omega_0 \tau_0 \exp[-(E_a^{Ni} - E_a^O)/T] \quad (3)$$

Из (3) следует, что уменьшение скорости окисления с температурой возможно, когда $E_a^O > E_a^{Ni}$. Известно, что величина $E_a^{Ni} = 1.6$ эВ [1] и энергия связи кислорода в окисле ≈ 7.8 эВ [5], потому такое неравенство может иметь место. В этом случае $\omega \tau > 1$, т. е. реализуется „адиабатический“ случай, когда лимитирующим процессом, определяющим температурную зависимость окисления, является время жизни кислорода в окисле NiO . Обнаруженные аномалии окисления Ni вблизи T_K можно объяснить, используя результаты работы [4]. В соответствии с [4] флуктуационные особенности окисления описываются в приближении так называемого слабого трения, когда предэкспонент ω_0 пропорционален частоте

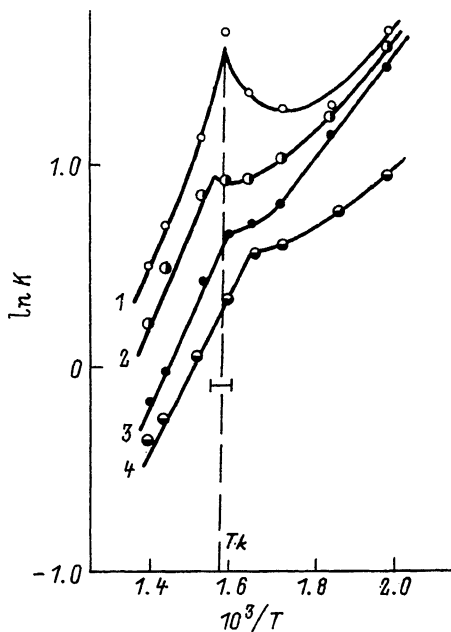


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ при различных степенях заполнения θ : 1 - $\theta=0.25$, 2 - $\theta=0.4$, 3 - $\theta=0.6$, 4 - $\theta=0.9$.

релаксации ионов $Ni^{+}(\varrho_p)$ в потенциальной яме, а величина E_a^{Ni} зависит от обменного взаимодействия ионов Ni^{+} .

Частота релаксации ϱ_p определяется корреляционной функцией спиновых флуктуаций магнетика, она пропорциональна магнитной восприимчивости χ , величина которой возрастает при $T \rightarrow T_K$ как $\chi \sim |T - T_K|^{-2}$ ($\varrho = 1$ в приближении среднего поля). При $T \rightarrow T_K$ восприимчивость аномально возрастает, что и объясняет в соответствии с (3) наличие максимума в

точке Кюри и минимума в ферромагнитной области. Таким образом, наблюдаемые аномалии роста островков окисла обусловлены возрастанием величины ϱ_p при приближении к T_K . Исчезновение флуктуационных особенностей при увеличении θ от 0.25 до 0.9 связано, по-видимому, с возрастанием вклада нормального роста и экранировкой магнитного взаимодействия окисной пленки.

Авторы признательны А.П. Попову и А.Н. Пивоварову за обсуждение результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] A t k i n s o n A. - Reviews of Modern Phys., 1985, v. 57, N 2, p. 437-470.
- [2] H o l l o w a y P.H., H u d s o n J.B. - Surface Sci., 1974, v. 43, p. 123-140.
- [3] A l l e n G.C., T u c k e r P.M., W i l d R.K. - Oxidation of metals, 1979, v. 13, p. 223-236.
- [4] Б о р м а н В.Д., П и в о в а р о в А.Н., Т р о я н В.И. - Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, с. 458-461.
- [5] H o l l o w a y P.H., O u t l a w R.A. - Surf. Sci., 1981, v. 111, p. 300-316; N o r t o n P.R., T o p p i n g R.L., G o o d a l l J.W. - Surf. Sci., 1977, v. 65, p. 13-36.

[6] Mukherjee S., Kumor V., Bennemann K.H. — Surf. Sci., 1986, v. 167, p. 210–218.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию
10 марта 1987 г.
В окончательной
редакции
5 февраля 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 8

26 апреля 1988 г.

СКАНИРУЮЩИЙ ТУННЕЛЬНЫЙ МИКРОСКОП С АТОМНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ НА ВОЗДУХЕ

В.К. Адамчук, А.В. Ермаков,
И.В. Любинецкий

В данном сообщении приведены основные конструктивные особенности и результаты испытаний на воздухе сканирующего туннельного микроскопа, созданного для изучения поверхностей и межфазовых границ твердых тел в условиях сверхвысокого вакуума с атомным разрешением. В качестве объекта исследований была выбрана грань (0001) кристалла высокоориентированного пиролитического графита, поверхность которого химически инертна и практически свободна от поверхностных загрязнений после получения ее раскальванием.

Общие принципы построения конструкции созданного СТМ соответствуют модели, разработанной Биннигом и Роэром [1, 2]. Пьезоманипулятор точного перемещения острия и позиционер, перемещающий образец к острию до расстояния $\sim 50\text{--}500 \text{ \AA}$, расположены на едином основании микроскопа, выполненном из легированного кварцевого стекла с минимальным коэффициентом температурного расширения ($\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$) Г-образной формы. Чтобы обеспечить большую жесткость и компактность по сравнению с ранее разработанной конструкцией [3], механический позиционер был заменен на пьезодвигатель, подобный описанному в работе [4]. Пьезодвигатель представляет собой Т-образную пластину, толщиной 1 мм из пьезокерамики ПКР-7 [5] с двумя областями металлизации для задания двух независимых взаимоперпендикулярных областей сжатия пьезокерамики. Пластина жестко закреплена на трех стойках из кварцевого стекла, на нижние полированные поверхности которых нанесен слой алюминия толщиной $\sim 100 \text{ нм}$, покрытый сверху изолирующим слоем окиси кремния $\sim 700 \text{ нм}$. Позиционер перемещается по полированной поверхности кварцевого основания с таким же покрытием. Управляющие импульсы разности потенциалов в 130 В между слоями алюминия прижимают поочередно стойки к основанию. Согласно с управлением на пьезокерамику подается напряжение