

УДК 544.032

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ Ni - NiO

<sup>1</sup>Суrowая В.Э., к.х.н., ст. преподаватель, <sup>2</sup>Бугерко Л.Н., к.х.н., доцент  
<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева  
<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет  
г. Кемерово

При термической обработке ( $T = 573$  К) пленок никеля ( $d = 3 - 60$  нм) в течение ( $\tau = 0,05 - 3000$  мин) образуется оксид никеля (II). В зависимости от толщины образцов кинетические кривые степени превращения описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, кубического и логарифмического законов.

Уменьшение структурных единиц металла до наноразмерного (менее 100 нм) позволяет решить важную проблему материаловедения – получение металлов и сплавов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми, на этой основе физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами [1, 2]. В последнее время тонкопленочные покрытия на основе металлов, оксидов металлов, гетеросистем металл-оксид значительно улучшают характеристики транзисторов и интегральных схем, служат основой для создания эффективных лазеров, светоизлучающих и поглощающих элементов, электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал, молекулярных фильтров, осуществляющих эффективную очистку и опреснения воды [3, 4].

Пленки никеля применяют для изготовления фоторегистрирующих устройств и солнечных батарей, ИК отражающих и поглощающих покрытий, при создании устройств магнитной памяти, датчиков магнитного поля, в качестве антикоррозийного и износостойкого покрытий. В качестве токоведущих элементов и омических контактов никель широко используется в электронике [5].

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких слоев никеля на, предварительно очищенные, подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [6 – 8]. Толщину пленок никеля определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной  $h = 0,1$  мм) после нанесения на нее пленки никеля. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1$  К составляет  $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Образцы помещали на разогретую до соответствующей

температуры ( $T = 573 \text{ K}$ ) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение  $\tau = 0,05 - 3500$  минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

В результате термической обработки пленок никеля разной толщины при  $T = 573 \text{ K}$  в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале  $\lambda = 320 \dots 1100 \text{ нм}$  и увеличением в диапазоне  $\lambda = 300 \dots 320 \text{ нм}$  значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при  $\lambda \approx 350 \text{ нм}$ , оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \approx 3,5 \text{ эВ}$ . Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида никеля (II) [9]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок никеля основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид никеля (II).

Используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок никеля до и в процессе термической обработки образцов при разных температурах были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ( $\alpha = f(\tau)$ ):

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

где,  $A_{\text{Ni}}^1$ ,  $A_{\text{NiO}}^1$  – предельные значения оптической плотности пленок никеля и оксида никеля (II) при  $\lambda = 800 \text{ нм}$ ,  $A_{\text{обр.}}$  – оптическая плотность образца.

На рисунке 1 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок никеля разной толщины при  $T = 573 \text{ K}$ .

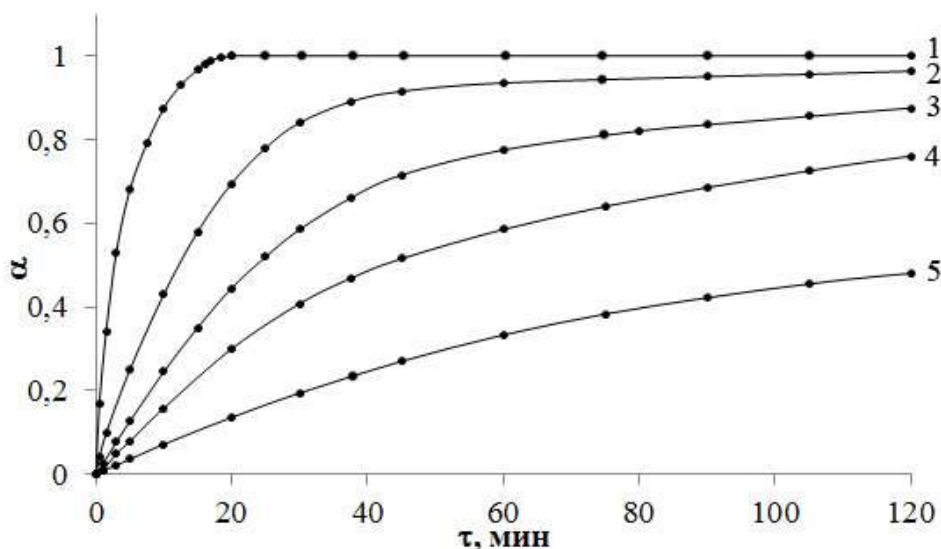


Рис. 1 Зависимость степени превращения от толщины пленок никеля в процессе термообработки при  $T=573\text{K}$ : 1 – 3 нм, 2 – 13 нм, 3 – 27 нм, 4 – 31 нм, 5 – 60 нм.

Видно, что степень термического превращения пленок никеля зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки. По мере увеличения температуры термообработки при постоянной толщине пленок никеля степень термического превращения возрастает.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок никеля разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ( $\alpha = K\tau + A$ ), обратный логарифмический ( $K/\alpha = B - \lg\tau$ ), кубический ( $\alpha^3 = K\tau + B$ ) и логарифмический ( $\alpha = K \lg(B\tau + 1)$ ), где  $K$  – константа скорости формирования оксида висмута (III),  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $\tau$  – время взаимодействия.

На рис. 2 представлены кинетические кривые степени превращения пленок никеля различной толщины при температуре  $T = 573$  К.

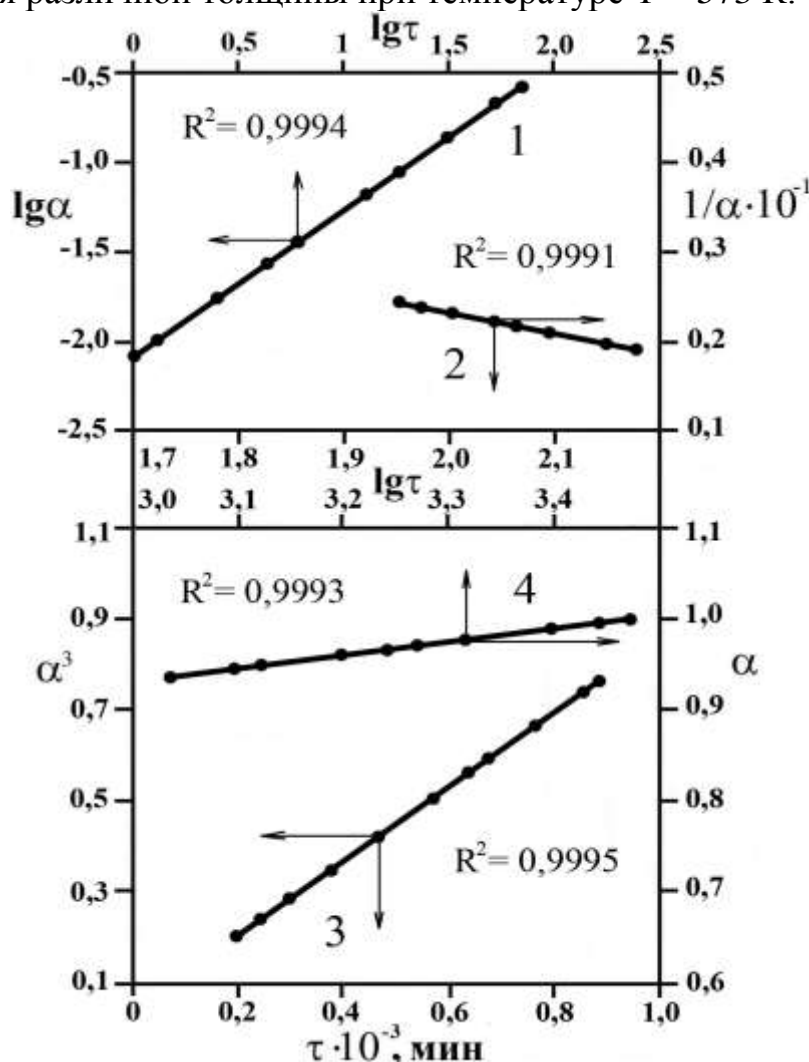


Рис. 2 Кинетические кривые термического превращения пленок никеля толщиной  $d = 60$  нм при  $T = 573$  К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – кубический закон; 4 – логарифмический закон

В таблице 1 представлена зависимость продолжительности линейного, обратного логарифмического, кубического, логарифмического участков от толщины пленок никеля в процессе термической обработки.

Таблица 1

Зависимость продолжительности линейного, обратного логарифмического, кубического, логарифмического участков от толщины пленок никеля в процессе термической обработки ( $T = 573 \text{ K}$ ).

$d, \text{нм}$	3	13	31	60
$\alpha = K\tau + A$	0 – 3мин	0 – 15мин	1 – 30мин	1 – 60мин
	3 – 5мин	15 – 20мин	30 – 45мин	60 – 90мин
$K/\alpha = B - \lg\tau$	5 – 10мин	20 – 30мин	45 – 75мин	90 – 150мин
	10 – 12мин	30 – 50мин	75 – 105мин	150 – 200мин
$\alpha^3 = K\tau + B$	12 – 16мин	50 – 105мин	105 – 200мин	200 – 900мин
	16 – 17мин	105 – 120мин	200 – 350мин	900 – 1100мин
$\alpha = K \lg(B\tau+1)$	17 – 20мин	120 – 215мин	350 – 640мин	1100 – 3000мин

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок никеля и временем термообработки. По мере увеличения толщины пленок никеля наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

#### Список литературы:

1. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
2. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов: монография. – Томск, 2013. – 360 с.
3. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. – М.: Академия Естествознания, 2008. – 389 с.
4. Лусис, А.Р. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства / А.Р. Лусис, Я.Я. Клеперис // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 10. – С. 1450-1455.
5. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. – 215 с.
6. 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.
7. Суrowой Э.П., Бин С.В., Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 85 – 91.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Заиконникова Т.М. Кинетические закономерности формирования наноразмерной системы марганец – оксид марганца // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90. – № 3. – С. 411 – 417.
9. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.