

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ НІКЕЛЮ

Проведені дослідження температурної залежності провідності $\sigma(T)$ оксиду нікелю в інтервалі температур 300–550 К, визначена енергія активації процесу, що контролює провідність в цій температурній області, встановлено взаємозв'язок між енергією активації і товщиною окислу (тривалістю окислення).

The conductivity temperature dependence $\sigma(T)$ of nickel oxide has been investigated in the temperatures interval of 300–550 K; the activation energy of process, which controls the conductivity in this range has been obtained; the relation with activation energy and oxide thickness (duration of oxidation) has been received in this work.

Постановка проблеми

Кінетика окислення нікелю залежить від багатьох зовнішніх факторів. Фізичні властивості окисних плівок на нікелі досліджені недостатньо. При окисленні нікелю у повітрі утворюється нестехіометричний за складом оксид NiO. Нестача іонів нікелю у ґратці NiO приводить до виникнення вакансій акцепторного типу ($3\text{Ni}^{2+} = 3\text{Ni}^{3+} + V_{\text{Ni}}$) [1]. Електронні дірки, що з'явилися, зумовлюють провідність оксиду по $3d$ -зоні, мала ширина якої приводить до локалізації дірок на катіонних вакансіях, а їх рухливість носить стрибковий характер [2].

Температурні залежності власної електропровідності нестехіометричних кристалів описуються співвідношенням типу [3]

$$\sigma = A(T)P^{1/m} \exp(-\varepsilon / rT), \quad (1)$$

де $A(T)$ – деяка степенева функція температури, P – парціальний тиск кисню, $m > 0$ – константа, ε – ефективна енергія активації процесу, k – стала Больцмана. Для NiO величина ε складає близько 2 еВ в області високих температур [4]. При температурах, які передують власній провідності, залежність $\sigma(T)$ досліджувалась для чистих оксидів при збереженні стехіометрії [5]. Для нестехіометричних за складом зразків такі дані відсутні.

Тому в даній роботі проведені електрофізичні дослідження оксиду нікелю різної товщини та встановлено взаємозв'язок між енергією активації процесу провідності і товщиною окислу (тривалістю окислення).

Експеримент і аналіз результатів

Зразки для вимірювання готувались з листового нікелю марки НП-2, який окислювався у муфельній пічці у повітряному середовищі при 1100 К протягом 2–8 годин. Структурний стан окисної плівки контролювався рентгенографічним і металографічним методами.

На рис.1 показані рентгенограми, отримані як від зовнішньої, так і від внутрішньої поверхонь окалини. Аналіз показує, що при даних умовах окислення утворюється структура NiO, інших можливих для нікелю окислів (Ni_2O_3 і Ni_3O_4) не спостерігається. При цьому, окисел однофазний за товщиною: від межі розділу "окисел – газ" до межі "метал – окисел".

На рис.2 показано протравлений поперечний шліф досліджуваних зразків і прокладок із неокисленого нікелю між ними. Чітко видно, що із збільшенням часу окислення товщина окисного шару зростає.

Для вимірювання електропровідності на поверхню окисних плівок наносились контактні площадки з нікелю методом вакуумного напилення. Для надання їм необхідної форми застосовувались маски з алюмінієвої фольги. Джерелом іонів була смужка нікелю, що нагрівалась прямим проходженням струму. Температура нікелевої смужки підтримувалась трошки нижчою температурою плавлення. На зразок наносились одночасно 6–8 контактних круглих площадок діаметром 2–3 мм, що давало можливість відібрати контакти з лінійними вольтамперними характеристиками. Вимірювання провідності проводилось за допомогою нановольтамперметра Р341 і вольтметра

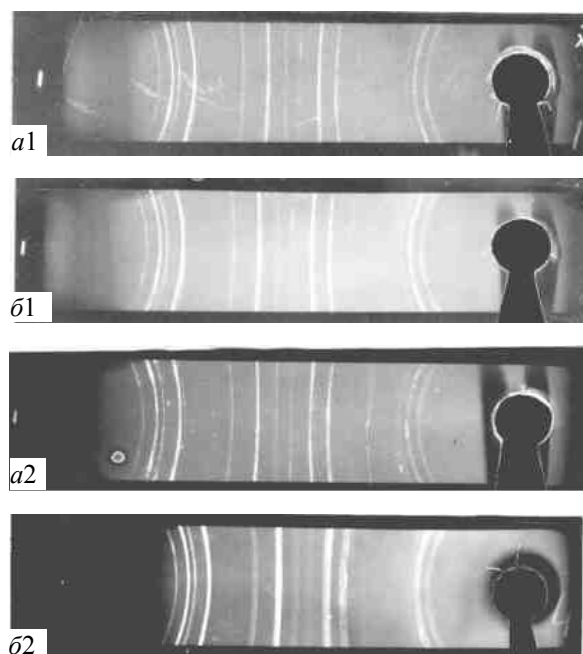


Рис. 1. Рентгенограми, отримані від зовнішньої (1) і внутрішньої (2) поверхні окалини, що сформувалась на полікристалічному нікелі за 4 години окислення на повітрі при 900°C при перервному (а) і безперервному (б) способі окислення.

В7-21. Нагрівання зразків здійснювалось в аргонівому середовищі. Результати вимірювань оброблялись серіями, кожна з яких складалась з шести зразків.

Експериментальні результати, оброблені методом найменших квадратів, наведені на рис.3. Залежності $\sigma(T)$ показані для зразків, окислених протягом різного часу. Ці залежності апроксимуються прямими у координатах $\ln\sigma-1/T$, тобто в даному випадку має місце співвідношення виду (1). В результаті цих досліджень виявилось, що величина енергії активації, яка контролює провідність у цій температурній області виявилась набагато меншою за 2 eV, і залежить від часу окислення. На рис. 4 показана зміна енергії активації ϵ в залежності від часу окислення (товщини окисної плівки) (енергія активації змінюється від 0,37 eV до 0,57 eV). Можна припустити, що ця енергія активації відповідає деякому типу дефектів, які проявляються у даному температурному інтервалі. Однак слід враховувати, що в окислах перехідних металів, як зазначалося вище, має місце стрибковий механізм провідності, при якому рухливість носіїв визначаються виразом:

$$\mu = (vr^2e/kT)\exp(-U/kT), \quad (2)$$

де r – довжина перескоку, v – частота спроб, U – енергія активації міграції.

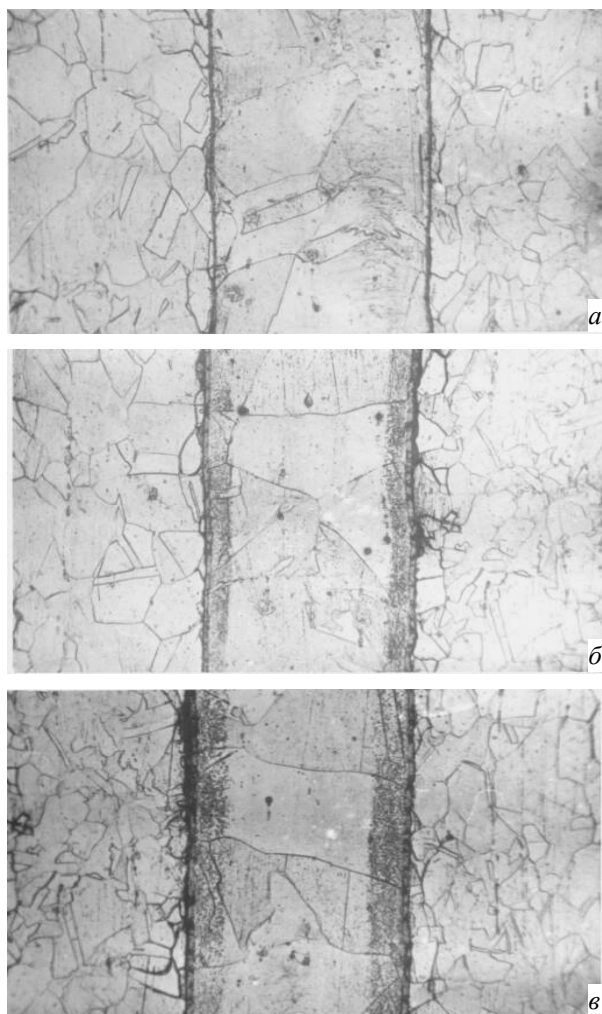


Рис. 2. Поперечний шліф досліджуваних зразків, окислених протягом: 2 годин (а), 4 годин (б), 6 годин (в)

Якщо досліджуваний температурний інтервал провідності попадає в область домішкового виснаження, то концентрація електронних дірок буде постійною, і температурна залежність провідності

$$\sigma = \epsilon\mu \quad (3)$$

визначатиметься температурною залежністю рухливості. Знайдена енергія активації при цьому відповідає енергії активації міграції електронних дірок.

При збільшенні товщини окислу зростає енергія активації, що можна пояснити так. В електронно-діркових напівпровідниках p -типу, внаслідок хімічної адсорбції кисню, утворюється граничний шар із підвищеною концентрацією електронних дірок [1]. Надлишкова концентрація Δp відрізняється від рівноважної p через бoльцманівський множник

$$\Delta p / p = \exp(eV(x)/kT), \quad (4)$$

де $V(x)$ – потенціал, зумовлений утвореним просторовим зарядом на глибині x від межі фаз газ–окисел. Тоді провідність для області просторового заряду, згідно з (2)–(4), можна подати у вигляді:

$$\mu = (vr^2 e^2 / kT) \exp((eV(x) - U) / kT). \quad (5)$$

Розгляд залежності $V(x)$, виходячи з рівняння Пуасона, приведе до виразу:

$$V = V_0 \exp(-x / x_0), \quad (6)$$

що застосовується для товстих плівок [6], і виконується у нашому випадку, де V_0 і x_0 константи. З рівняння (6) видно, що $V(x)$ зменшується з ростом товщини плівки, а показник експоненти виразу збільшується за абсолютною величиною ($|U| > |E \text{ eV}|$), що й спостерігається на досліді, адже модуль енергії активації процесу збільшується.

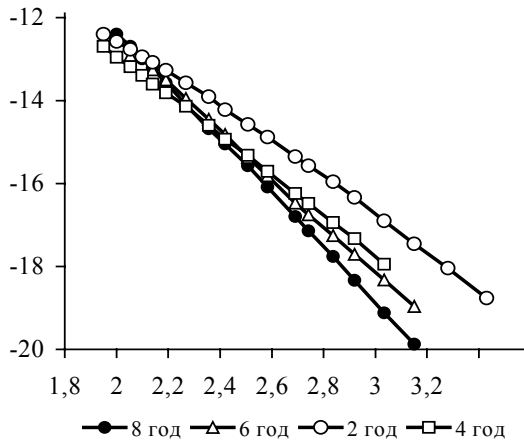


Рис. 3. Температурна залежність провідності зразків, окислених протягом різного часу

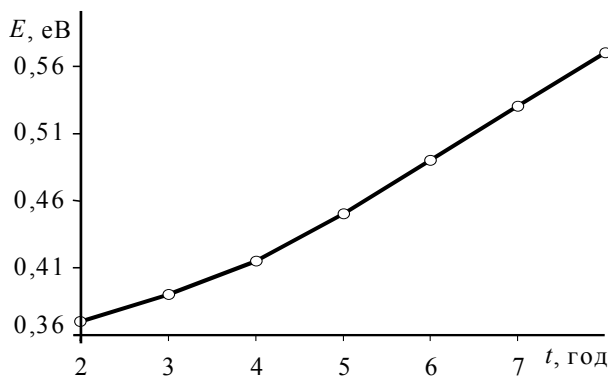


Рис. 4. Залежність енергії активації від часу окислення зразків

Висновок

Відносно низька енергія активації провідності в інтервалі температур 300–550 К може відповідати енергії міграції електронних дірок. Її залежність від товщини окислу зв'язана, найімовірніше, з наявністю просторового заряду на межі фаз.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. – Киев: ГИТЛ УССР, 1963.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: Мир, 1983.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982.
4. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1969.
5. Хенней Н.Б. Полупроводники. – М.: ИЛ, 1962.
6. Бенар Ж. Окисление металлов. – М.: Металлургия, 1968.