

Oxidation von Nickelschichten untersucht mittels Elektronenbeugung

Siegfried Drautz und Siegfried Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, BRD

(Z. Naturforsch. **30 a**, 471–473 [1975] ; eingegangen am 18. Februar 1975)

Oxydation of Thin Ni-foils Investigated by Electron Diffraction

Recrystallized nickel foils were treated by oxygen ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr up to 10^{-3} Torr) at temperatures up to 550°C within an electron diffraction set. The treatment was done isothermal and isobaric during few minutes up to several hours. The change in structure was observed. Additional reflexions occurred and could be interpreted as due to double reflexion. Under the conditions mentioned above nickel changed into nickel monoxide directly, i. e. without formation of suboxides or other intermediate phases. This is in accordance with the fact that up to now no suboxides to the transition metals of group VIII a have been found.

I. Einleitung

Die Untersuchung von Oxidationsvorgängen mittels Elektronenbeugung (50 kV) führte in den Systemen U-O¹, Ta-O², Nb-O², Zr-O³ und V-O^{4,5} zur Auffindung von Überstrukturphasen, den sogenannten Suboxiden. Im System Ni-O liegen bisher Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen vor, die zur Auffindung zweidimensionaler Nickeloxide mit den Bruttoformeln Ni₄O, Ni₃O, Ni₂O, Ni₅O₃, Ni₃O₂, Ni₅O₄ und Ni₉O₁₀ führten^{6,7}.

In vorliegender Arbeit soll untersucht werden, ob derartige Phasen sich auch ins Innere von dünnen Schichten (Größenordnung 100 Å) erstrecken.

II. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Voraussetzung für die Durchführung der Beugungsexperimente ist die Herstellung von Präparaten, die wenigstens in kleinen Bereichen einkristallin und durchstrahlbar sind. Als Ausgangsmaterial wurde hochreine Folie (Hersteller Fa. MRC, Orangeburg, N.Y., USA) mit einer Dicke von 0,127 mm und einer Reinheit von 99,997 (Hauptverunreinigungen: C, O, Fe) verwendet. Ihre Rekristallisation erfolgte unter UHV ($2 \cdot 10^{-7}$ Torr) bei 900°C in 180 min, wobei sich bevorzugt eine (100)[001]-Textur einstellte. Die so erhaltenen rekristallisierten Folien wurden anschließend in einem Elektrolyten⁸ (860 ml konz. H₃PO₄, 50 ml konz. H₂SO₄, 100 g CrO₃) bei 18°C elektroliert („Fenstermethode“; 1,1 V; 60 min). Die durchstrahlbaren Proben wurden auf Nickelnetzen präpariert und auf einem heizbaren Präparathalter in ein Elektronenbeugungsgerät (KD3m, Fa. Balzers, Liechtenstein) eingebracht. Die dynamische Bega-

sung der Proben erfolgte bei Temperaturen zwischen 200°C und 550°C sowie bei Sauerstoffpartialdrücken von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr bis 10^{-3} Torr, und zwar jeweils isotherm-isobar.

Abbildung 1* zeigt das Beugungsbild von reinem Ni in [100]-Orientierung bei einer Temperatur von 450°C . Schon nach 2 min Begasung bei dieser Temperatur unter $5 \cdot 10^{-4}$ Torr O₂ traten 16 Zusatzreflexe auf, die in Abb. 2 durch Pfeile gekennzeichnet sind. Bei weiterer Begasung traten zu den genannten Zusatzreflexen noch andere hinzu, bis sich schließlich ein Beugungsbild nach Abb. 3 ergab. Dieses Beugungsbild entstand nach insgesamt 15 min Begasung bei 450°C und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr O₂. Der Hauptteil an Intensität fällt noch immer den ursprünglichen Ni-Reflexen zu. Gegenüber weiterer Begasung unter den genannten Bedingungen war diese Struktur sehr beständig. Erst nach Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf 10^{-3} Torr traten weitere Veränderungen auf. So zeigt Abb. 4 das Beugungsbild einer Probe nach 60 min zusätzlicher Begasung bei 450°C und 10^{-3} Torr O₂. Dabei hat die Intensität der ursprünglichen Ni-Reflexe ab-, diejenige der in Abb. 2 aufgetretenen Zusatzreflexe dagegen zugenommen, wogegen die Zusatzreflexe der Abb. 3 ebenfalls schwächer ausgeprägt sind. Auch in diesem Stadium blieb die Struktur gegenüber weiterer Begasung sehr beständig. Veränderungen im Beugungsbild traten erst wieder nach Erhöhung der Temperatur auf. Abbildung 5 entstand nach weiteren 60 min Begasung bei 550°C und 10^{-3} Torr O₂. In Abb. 5 sind die Ni-Reflexe vollständig verschwunden und es hat sich deutlich ein Ringdiagramm ausgebildet. Durch Vergleich mit den Werten der ASTM-Kartei⁹ läßt sich zeigen, daß dieses Ringdiagramm dem NiO zuzuordnen ist.

Auch durch Begasen bei tieferen Temperaturen konnte ein der Abb. 3 entsprechendes Beugungsbild erhalten werden. Bei 300°C war dazu eine Begasungszeit von 120 min bei 10^{-3} Torr O₂ erforder-

* Abbildungen 1 bis 6 auf Tafel S. 470 b.



derlich, bei 350 °C waren es 45 min bei 10^{-3} Torr O_2 und bei 400 °C schließlich 40 min bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr O_2 . Wurde bei Temperaturen über 500 °C begast, so waren selbst bei $3 \cdot 10^{-4}$ Torr O_2 die Zusatzreflexe nur noch kurzzeitig und undeutlich zu erkennen. Dagegen war von Beginn an eine starke Tendenz zur Bildung des Ringdiagramms nach Abb. 5 zu beobachten.

Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß die in Abb. 3 gezeigten, bei Temperaturen unterhalb 450 °C durch Begasen entstandenen Zusatzreflexe fast vollständig verschwanden, wenn die Probe ohne weitere Begasung auf über 600 °C erwärmt wurde; lediglich das Beugungsbild des Ni war dann noch zu beobachten. Dies bedeutet, daß bei dieser Temperatur die Oxidation der Probe zum größten Teil wieder rückgängig gemacht wird.

III. Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

Bei näherer Betrachtung des Oxidationsvorganges der Ni-Proben in [100]-Orientierung anhand der Beugungsbilder in Abb. 1 bis 5 fällt auf, daß die gleich zu Beginn der Begasung auftretenden 16 Zusatzreflexe über den gesamten Oxidationsvorgang hinweg am intensivstesten bestehen bleiben und auf Ringen des NiO-Ringdiagramms (vgl. Abb. 5) liegen. Daraus ist zu schließen, daß schon die primär auftretenden Zusatzreflexe dem NiO zugeordnet werden müssen. Die Reflexe im Beugungsbild der Abb. 2 können dem Ni bzw. NiO so zugeordnet

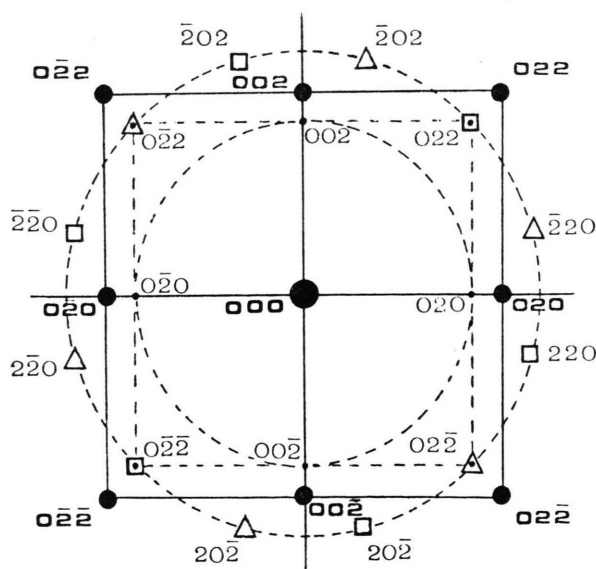


Abb. 7. Indizierung des Punktdiagramms nach Abb. 2 als Beugungsbild von Ni und NiO. ● Ni in [100]-Orientierung, • NiO in [100]-Orientierung, △ NiO in [111]-Orientierung, □ NiO in [111]-Orientierung.

werden, wie es aus der Indizierung der Abb. 7 zu ersehen ist. Das zu Beginn der Begasung erhaltene Beugungsbild der Abb. 2 stellt somit eine Überlagerung der Beugungsbilder von Ni in [100]-Orientierung sowie von NiO in [100]-, [111]- und [111]-Orientierung dar. Dies bedeutet offenbar, daß auf [100]-orientiertem kubisch-flächenzentriertem Ni das ebenfalls kubisch-flächenzentrierte NiO (Strukturtyp B1) bevorzugt in den drei angegebenen Orientierungen [100], [111] und [111] aufwächst.

Im folgenden sei das Zustandekommen der in Abb. 3 gezeigten Zusatzreflexe besprochen. Da Ni- und NiO-Bereiche nebeneinander in der Probe vorliegen, liegt es nahe, die Zusatzreflexe als Doppelbeugungserscheinung zu deuten. Die Gitterkonstanten des Ni und NiO betragen: $a_{Ni} = 3,5238 \text{ \AA}$ nach ¹⁰ und $a_{NiO} = 4,1769 \text{ \AA}$ nach ⁹. Mit einer Genauigkeit von 0,3% gilt somit $13 a_{Ni} = 11 a_{NiO}$. Liegen nun Ni- und NiO-Bereiche nebeneinander in [100]-Orientierung vor, dann kann das zu erwartende Doppelbeugungsdiagramm konstruiert werden (vgl. dazu ¹¹). Diejenigen Doppelbeugungspunkte, die durch primäre Beugung am Ni und sekundäre am NiO entstehen, unterteilen das reziproke Ni-Gitter in k - und l -Richtung 13-fach, entsprechend einer 11-fachen Unterteilung des reziproken NiO-Gitters. Dem so entstandenen Doppelbeugungsdiagramm läßt sich eine „fiktive Überzelle“ mit den Gitterkonstanten $13 a_{Ni}$ bzw. $11 a_{NiO}$ zuordnen. Bedingt durch das günstige Verhältnis der Gitterkonstanten a_{Ni} und a_{NiO} liefert die Doppelbeugung zwischen Reflexen von Ni in [100]- und NiO in [100]-Orientierung genau dasselbe Beugungsdiagramm, wie diejenige zwischen Reflexen von Ni in [100]- und NiO in [111]- oder [111]-Orientierung.

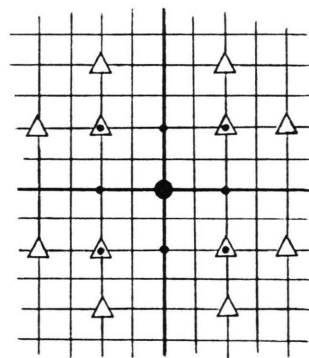


Abb. 8. NiO-Doppelbeugungsreflexe in der Umgebung eines Ni-Grundreflexes. ● Ni-Grundreflex, • Doppelbeugung mit NiO in [100]-Orientierung, △ Doppelbeugung mit NiO in [111]- bzw. [111]-Orientierung.

Setzt man ein reziprokes Ni-Grundgitter voraus und nimmt man bei Konstruktion der Doppelbeugungsreflexe an, daß nur die nieder indizierten NiO-Reflexe genügend Intensität haben, um den Film zu schwärzen, dann ergibt sich das Doppelbeugungsmuster von Abbildung 8. Versieht man die Umgebung jedes Ni-Reflexes mit diesem Muster, so entsteht ein Beugungsdiagramm entsprechend Abbildung 3. Somit können alle im Experiment aufgetre-

tenen Reflexe erklärt werden. Die bei der Begasung einer Nickelschicht z. B. in [310]-Orientierung auftretenden Zusatzreflexe (vgl. Abb. 6) können ebenfalls als Doppelbeugungsreflexe gedeutet werden.

Es folgt somit, daß unter den angegebenen Begasungsbedingungen Nickel ohne Bildung irgendwelcher Suboxide oder sonstiger Zwischenphasen in Nickelmonoxid übergeht.

¹ S. Steeb u. P. Mitsch, J. Nucl. Mat. **15**, 81 [1965]; J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 45 [1967].

² S. Steeb u. J. Renner, Metall **21**, 93 [1967].

³ S. Steeb u. A. Riekert, J. Less Common Metals **17**, 429 [1969].

⁴ M. Cambini, M. Heerschap u. R. Gevers, Mat. Res. Bull. **4**, 633 [1969].

⁵ M. Cambini, Mat. Res. Bull. **5**, 287 [1970].

⁶ A. U. MacRae, Surface Sci. **1**, 319 [1964].

⁷ J. W. May u. L. H. Germer, Surface Sci. **11**, 443 [1968].

⁸ P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley u. M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London 1965.

⁹ Karteikarte Nr. 4-0835 der ASTM-Kartei, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia.

¹⁰ Karteikarte Nr. 4-0850 der ASTM-Kartei (vgl. ⁹).

¹¹ S. Steeb, Z. Metallkunde **53**, 541 [1962].

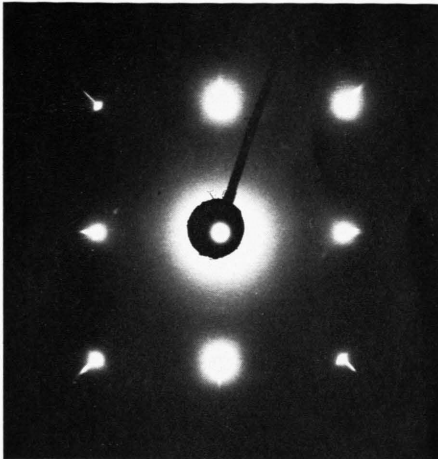


Abb. 1. Unbegaste Ni-Probe bei 450 °C.

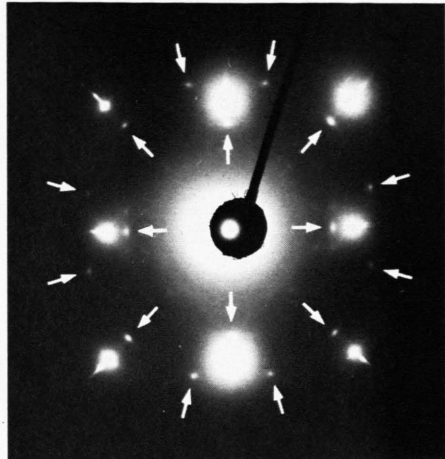


Abb. 2. Ni-Probe, 2 min begast bei 450 °C, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr O_2 .

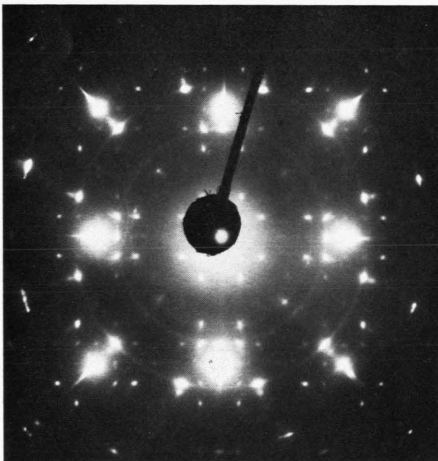


Abb. 3. Ni-Probe, 15 min begast bei 450 °C, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr O_2 .

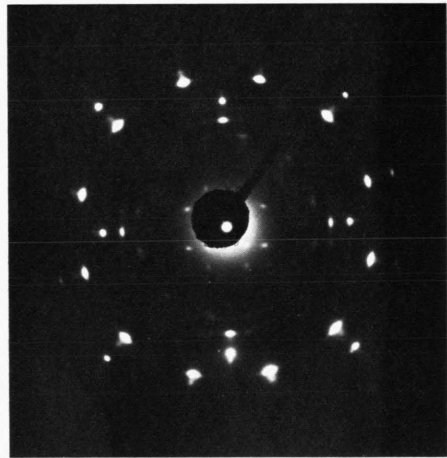


Abb. 4. Probe von Abb. 3 weitere 60 min begast bei 450 °C, 10^{-3} Torr O_2 .

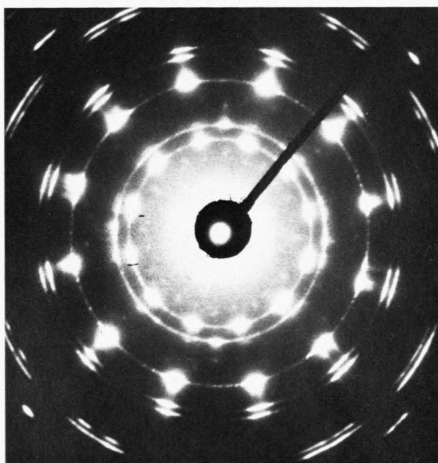


Abb. 5. Probe von Abb. 4 weitere 60 min begast bei 550 °C, 10^{-3} Torr O_2 .

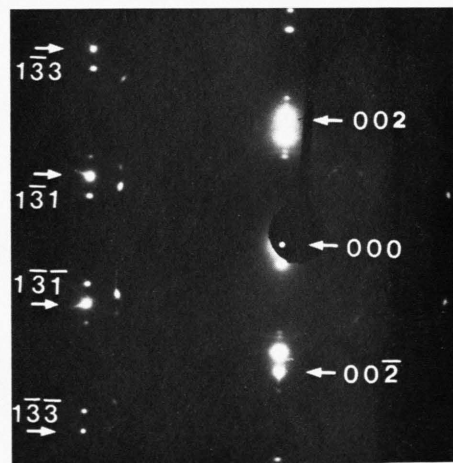


Abb. 6. Ni-Probe in [310]-Orientierung, 15 min begast bei 450 °C, $2 \cdot 10^{-4}$ Torr.