УДК.544.032.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТА ПРИ Т=673К

Кузнецова М.С., студент гр. Х-121 V курс, Хазиева С.В., учебный мастер
Научный руководитель: Суровой Э.П., д.х.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
г. Кемерово

Кобальт благодаря комплексу положительных свойств широко применяется для изготовления различных микросхем, транзисторов, газовых датчиков и т.д.

Магнитные пленки кобальта находят широкое применение при создании спинтронных наносистем. Наибольшее распространение получили магниторезистивные структуры, обладающие эффектом гигантского магнитного сопротивления (ГМС). Их используют для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля, способных реагировать на его ничтожно малое изменение.

В атмосферных условиях при контакте с окружающей средой компактный кобальт устойчив, при нагревании выше 473 К покрывается оксидной пленкой. С парами воды, содержащимися в воздухе, водой, растворами щелочей и карбоновых кислот кобальт не взаимодействует. Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность кобальта, как и поверхность железа [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей изменения оптических свойств наноразмерных пленок системы кобальт- оксид молибдена (VI) до и после теплового воздействия при Т = 673 К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонкого слоя кобальта на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М [2]. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из вольфрама для Со. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 9 см.

Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительно обработке:

- Сначала тщательная чистка хозяйственным мылом с помощью щетки;
- Стекла опускаем в концентрированную серную кислоту на 10 минут. Через 10 минут кислоту сливаем, а стекла промываем проточной, а затем дистиллированной водой. Помещаем стекла в хромовую смесь на 10 минут. Через 10 минут хромовую смесь сливаем.

- Стекла ополаскиваем водой и снова моем щеткой с хозяйственным мылом;

- Чистые стекла кипятим в дистиллированной воде 5 минут. При доставании стекол, для избавления от капель воды, сушим стекла на пару несколько секунд, периодически вращая;

- Снимаем спектры поглощения и отражения чистых стекол.

Толщину пленок Co определяли спектофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методом [3,4].

Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (673 К) фарфоровую лодочку и подвергали термической обработке в течение 30-600 секунд в сушильном шкафу « Тулячка 3П».

Регистрацию эффектов до и после теплового воздействия образцов осуществляли спектофотометрическим методом (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»).

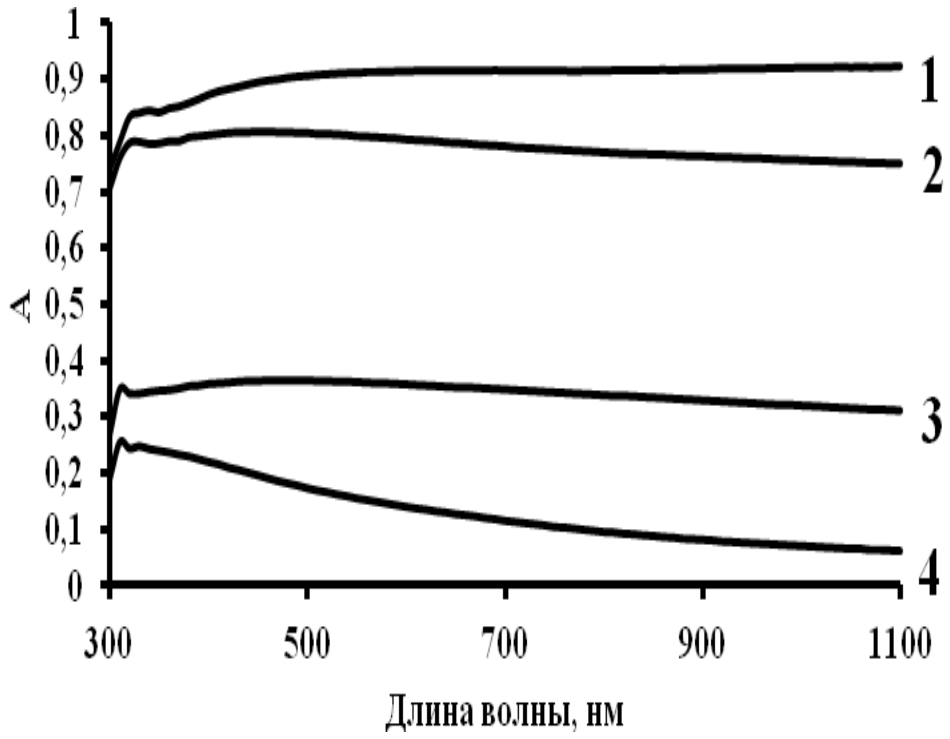

Рис.1. Спектры поглощения пленок кобальта (Co) до термообработки толщиной: 1 – 6 нм, 2 – 9 нм, 3 – 21 нм, 4 – 23 нм.

На рис.1 приведена зависимость спектров поглощения пленок Co с разной толщиной.

В результате исследования оптических свойств наноразмерных пленок кобальта было установлено, что при увеличении толщины пленок кобальта, спектры поглощения претерпевают существенные изменения.

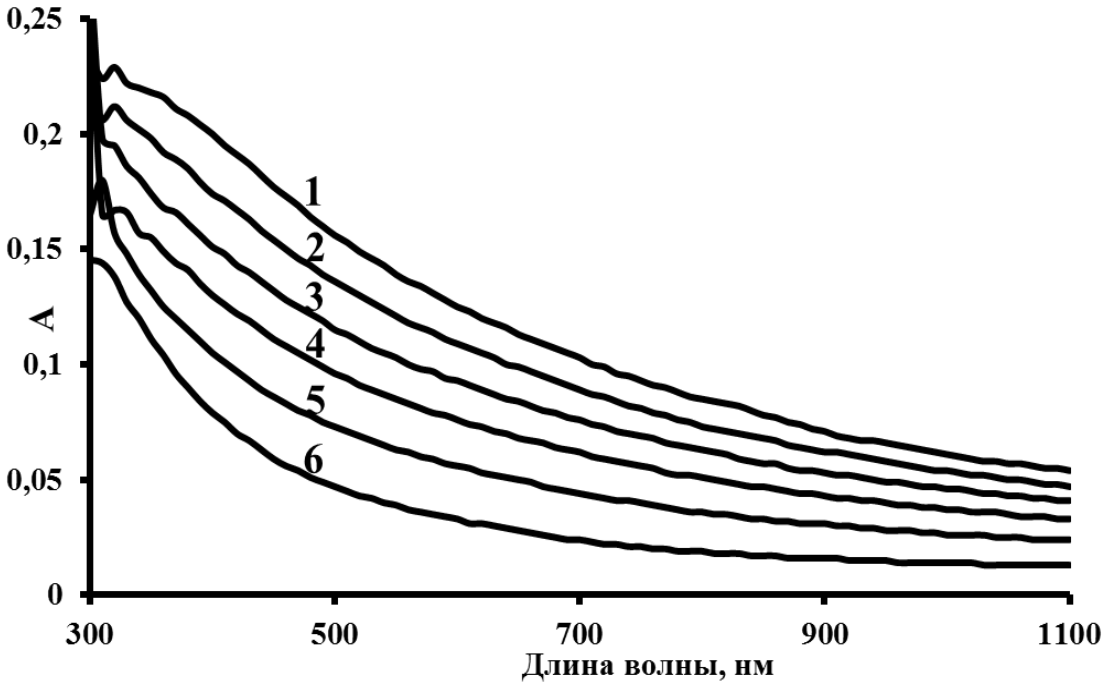

Рис.2. Спектры поглощения пленок Co до (1) и после термообработки при T =673 K: 2 - 7 сек, 3 - 30 сек, 4 - 60 сек, 5 - 195 сек, 6 – 400 сек.

Как видно из графика, тепловое воздействие приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образца. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн.

Было установлено, что при тепловом воздействии значение оптической плотности образцов уменьшается в интервале λ = 300-1100 нм.

Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия пленок кобальта с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок кобальта разной толщины до и в процессе термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). При этом воспользовались уравнением, предложенным в [5-9]

$$\alpha = (A^1_{Co} - A_{обр.}) / (A^1_{Co} - A^1_{Co2O3})$$

где A^1_{Co}, A^1_{Co2O3} – предельные значения оптической плотности пленок кобальта и оксида кобальта (III) при λ = 720 нм; $A_{обр}$ – оптическая плотность пленки кобальта.

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m \, f_0^2 / N \, \rho_к \, S$$

где N – частотный коэффициент резонатора, $\rho_к$ – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора. Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же

разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$$\Delta f_1 = f_И - f_Т,\ \Delta f_2 = f_И - f_К,$$

где $f_И$ – частота резонатора с нанесенной пленкой кобальта, $f_Т$ – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой кобальта в процессе термообработки, $f_К$ – частота резонатора с нанесенной пленкой кобальта, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – Co_2O_3.

При сопоставлении масс оксида кобальта (III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окисления пленок кобальта различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления

$$4Co + 3O_2 = 2Co_2O_3$$

установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок кобальта образуется слой оксида кобальта (III).

Список литературы:

1. Химический энциклопедический словарь // ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия. 2003. – 792с.
2. Суровой Э.П., Сухорукова А. А., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия // Неорганические материалы. 2014, Т. 50, №. 12, С. 1287–1292.
3. Борисова, Н.В., Суровой, Э.П. Термостимулированные процессы в наноразмерных системах алюминий - оксида молибдена (VI) // Ползуновский вестник. – 2008. №3. – С. 99-103.
4. Борисова, Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: Автореф. дис, … канд. хим. наук. – Кемерово: КемГУ, 2007, С. 25.
5. Surovoi E.P., Borisova N.V. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers // Journ. of Phys. Chemistry, 2009, V. 83, № 13, P. 2302–2307.
6. Суровой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307–313.
7. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702–709.
8. Суровой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С 819–824.
9. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565–1571.