

УДК 544.032

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МАРГАНЦА

<sup>1</sup>Сирик Е.Е., ученица 9 «В» класса,

<sup>2</sup>Назарова Е.С. студент гр. ХН<sub>6</sub>-161, I курс

Научный руководитель: <sup>2</sup>Суровая В.Э., к.х.н., ст. преподаватель

<sup>1</sup>Городской классический лицей

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

В настоящее время многослойные пленочные покрытия широко применяются в качестве конструктивных элементов и функциональных слоев в современных электронных устройствах, двуслойные системы на основе металл-оксид используются в качестве твердых износостойких покрытий [1-8]. Марганец и оксиды марганца широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности [1-3]. Однако в атмосферных условиях при контакте с окружающей средой марганец подвергается атмосферной коррозии [3].

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях марганца в зависимости от толщины ( $d = 4 - 108$  нм) и времени термообработки ( $\tau = 0,05 - 120$  мин) при  $T = 673$ К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $4 - 108$  нм) пленок марганца на подложки из стекла (ГОСТ 9284-59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [4-6]. Подложками служили стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия, в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [4-6]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне  $300 - 1100$  нм. Толщину пленок марганца и оксида марганца ( $\Pi$ ) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ( $T=673$  К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение  $\tau = 0,05 - 120$  минут в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения наноразмерных пленок марганца до термической обработки.

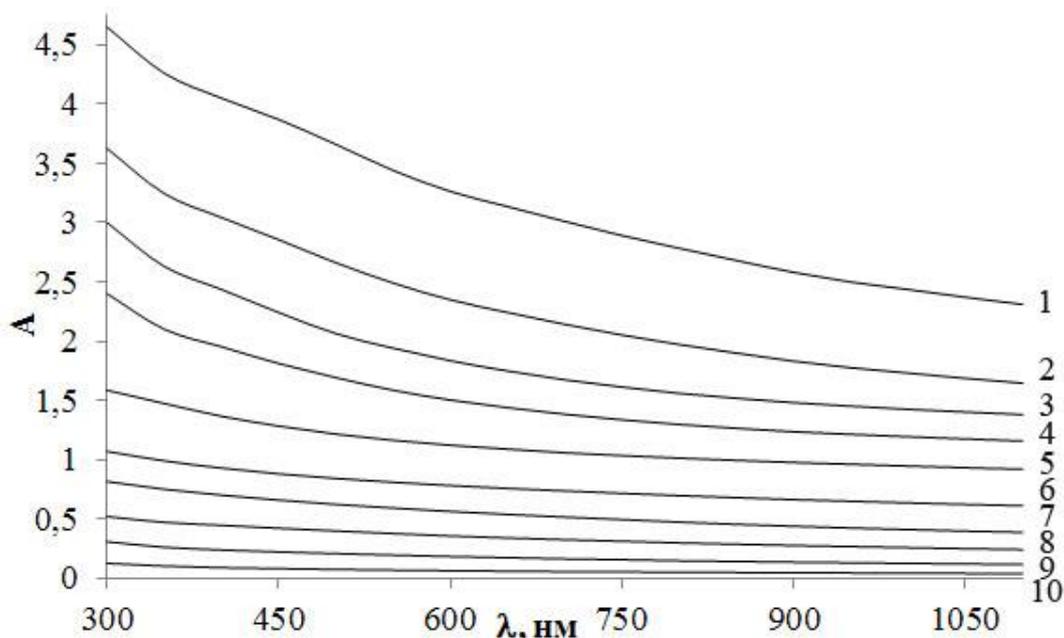


Рис. 1 Спектры поглощения пленок Mn толщиной: 1 – 108 нм, 2 – 81 нм, 3 – 67 нм, 4 – 54 нм, 5 – 40 нм, 6 – 30 нм, 7 – 22 нм, 8 – 13 нм, 9 – 8 нм, 10 – 4 нм.

Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов можно выделить характерные для марганца полосы поглощения (в частности – максимум поглощения при  $\lambda \approx 450$  нм) [7]. По мере уменьшения толщины пленок марганца на спектрах поглощения и отражения постепенно перестает проявляться характерная для марганца полоса поглощения и отражения. Для пленок марганца толщиной  $d < 30$  нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне  $\lambda = 190 \dots 1100$  нм.

В результате термической обработки пленок марганца разной толщины при  $T = 673$  К в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Установлено, что наряду с уменьшением значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при  $\lambda \approx 480$  нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \approx 2,57$  эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида марганца (II) [8, 9]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок марганца основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид марганца (II).

Используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок марганца до и в процессе термической обработки образцов были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ( $\alpha = f(\tau)$ ). Степень термического превращения пленок марганца зависит от первоначальной толщины,

температуры и времени термической обработки. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые степени превращения пленок марганца разной толщины при температуре ( $T = 673 \text{ K}$ ).

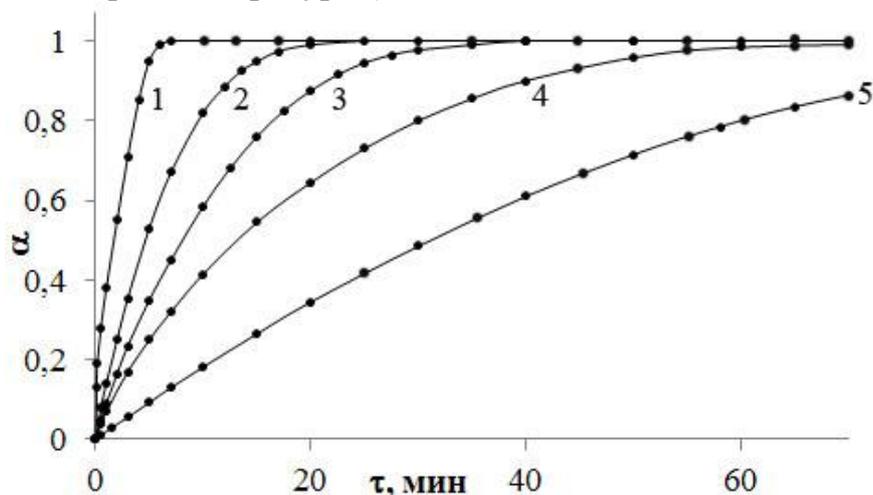


Рис. 2 – Зависимость степени превращения от толщины пленок Mn при  $T = 673 \text{ K}$ : 1 – 11 нм, 2 – 20 нм, 3 – 26 нм, 4 – 31 нм, 5 – 43 нм.

Видно, что с уменьшением толщины пленок марганца наблюдается увеличение степени термического превращения ( $T=673 \text{ K}$ ).

Кинетические кривые степени термического превращения пленок марганца разной толщины условно можно разбить на несколько участков (рис. 4): 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 марганца (II),  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $\tau$  – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок марганца. По мере увеличения толщины пленок марганца наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

### Список литературы:

1. Раков Э.Г. Неорганические наноматериалы. – М.: Бином, 2013. – 477 с.
2. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
3. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
4. 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.
5. Суровой Э.П., Бин С.В., Суровая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца

// Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 85 – 91.

6. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля

// Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88. – № 12. – С. 1970 – 1976.

7. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шалпыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. – С. 74–78.

9. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.