

УДК 544.032

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ Cu – Mn

<sup>1</sup>Суровая В.Э., к.х.н., доцент, <sup>2</sup>Бин С.В., к.х.н., ст. преподаватель

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, Кемерово

Ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры в последнее время нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Сегодня в естественнонаучной области осуществляется переход на изучение нано- и субнанометровых композитных систем, свойства которых кардинально отличаются от свойств макросистем такого же химического состава, что безусловно привлекает исследователей, ученых так и разработчиков аппаратуры различного профиля [1].

Медь среди важнейших металлов для современной промышленности занимает особое место. Медь и её соединения активно используются в разных отраслях индустрии: текстильной, машиностроительной, авиационной и электротехнической [2].

Марганец широко используется в черной металлургии и сплавах (способность к растворению других металлов и образованию сплавов с большим количеством химических элементов, способность марганца связывать серу и кислород). Соединения Mn используются в производстве стекла, в керамической, красильной и полиграфической промышленности, в сельском хозяйстве. Соединения марганца также широко используются в промышленном органическом синтезе (компоненты катализаторов окисления углеводородов) [3].

Двухсоставные системы, содержащие в своем составе медь и марганец получали последовательным осаждением слоев марганца на слои меди (предварительно нанесенных на подложки из стекла), пользуясь методом термического испарения в вакууме при остаточном давлении газов в вакуумной камере комплекса «ВУП – 5М»  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Тем же способом были получены индивидуальные пленки меди и марганца при испарении соответствующих порошков металлов. Для подложки использовали стекло от фотопластин (ГОСТ 9284-59), которые подвергали предварительной очистке, основываясь на методике, приведенной в работах [4]. Толщину индивидуальных пленок меди и марганца измеряли и в последующем рассчитывали, пользуясь спектрофотометрическим методом [4]. Получив образцы (системы Cu – Mn и индивидуальные слои Cu и Mn), проводили измерения спектров поглощения и отражения до термического окисления, далее нагревали образцы в программно-управляемой муфельной печи «ВАРТА» в течение определенного времени при температуре  $T = 573$  К, при

этом проводили регистрацию спектров поглощения и отражения после каждого этапа термического окисления. Спектры поглощения и отражения исследуемых образцов измеряли, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700» в диапазоне длин волн  $\lambda = 190 \dots 1100$  нм [3 – 7].

В ходе исследований оптических свойств наноразмерных гетеросистем Cu – Mn с толщинами слоев меди 25, 32 нм и марганца 24, 3 нм, соответственно было выявлено, что оптическая плотность и отражательная способность образцов до теплового окисления зависят от первоначальной толщины каждого из подслоев.

На рисунке 1 показана зависимость оптической плотности от длины волны наноразмерной пленки меди, марганца и системы на их основе до теплового воздействия.

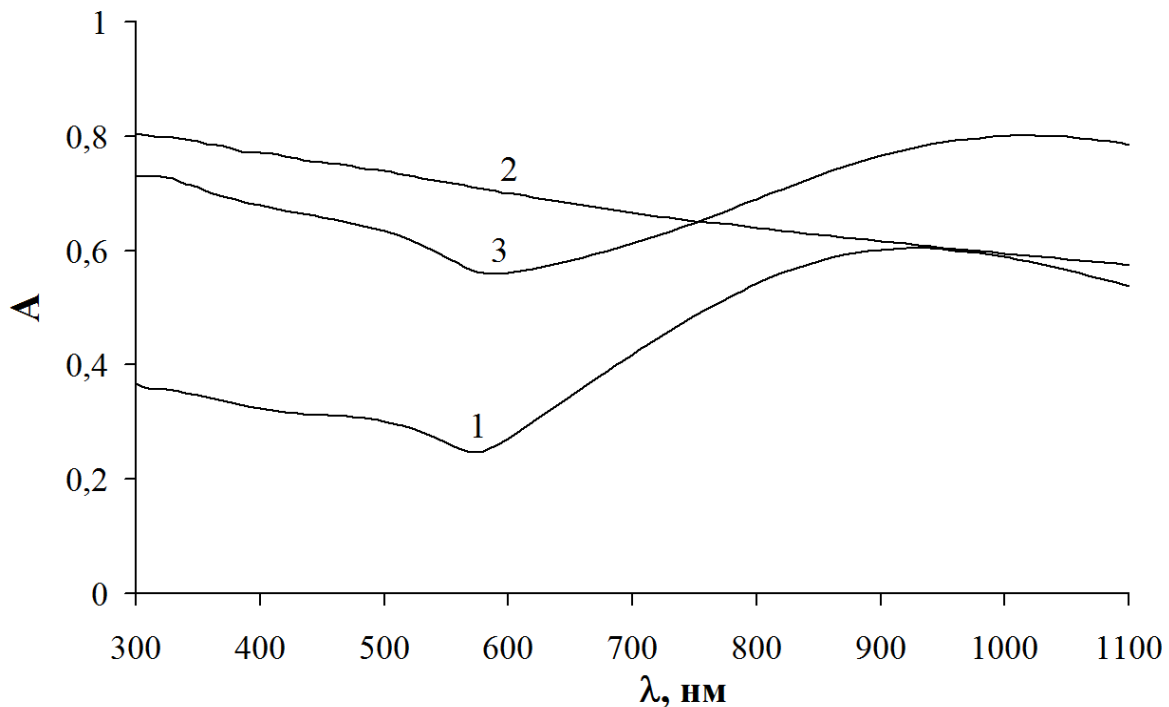


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны: 1 - Cu ( $d = 25$  нм); 2 - Mn ( $d = 24$  нм); 3 - Cu – Mn до термообработки

Оптическая плотность системы Cu – Mn напоминает оптическую плотность индивидуального слоя меди. Видна общая широкая полоса поглощения в диапазоне 600 – 1100 нм с тем различием, что для слоя меди максимум соответствует длине волны  $\lambda \approx 900$  нм, а для гетеросистемы Cu – Mn максимум изменяется и переходит к длине волны  $\lambda \approx 1000$  нм. Схожим является минимальное поглощение при  $\lambda \approx 580$  нм. Несмотря на сопоставимость по толщине индивидуальных слоев меди и марганца, больший вклад в вид спектров поглощения систем Cu – Mn вносит именно наличие подслоя меди. Стоит обратить внимание на тот факт, что значения оптической плотности представленной системы в диапазоне длин волн  $\lambda \approx 300 \dots 750$  нм существенно меньше значений оптической плотности индивидуального слоя марганца в том же спектральном диапазоне.

Такая закономерность объясняет нам невыполнение принципа аддитивности по отношению к изучаемым спектрам поглощения слоев Cu, Mn и гетеросистемы Cu – Mn.

Согласно авторам работ [3, 4] термообработка индивидуальных наноразмерных пленок меди и марганца приводит к серьезным изменениям вида оптической плотности и отражательной способности, соответственно. Когда снижается оптическая плотность образца, формируется спектр поглощения нового вещества. При термическом окислении наноразмерных слоев меди, образуется оксид меди (I) [4]. В случае температурного окисления пленок марганца, формируется слой MnO [3].

При температурной обработке наноразмерной системы Cu-Mn оптическая плотность и отражательная способность значительно изменяются. На рисунке 2 в качестве примера представлена Зависимость оптической плотности от длины волны Cu – Mn до и после теплового воздействия.

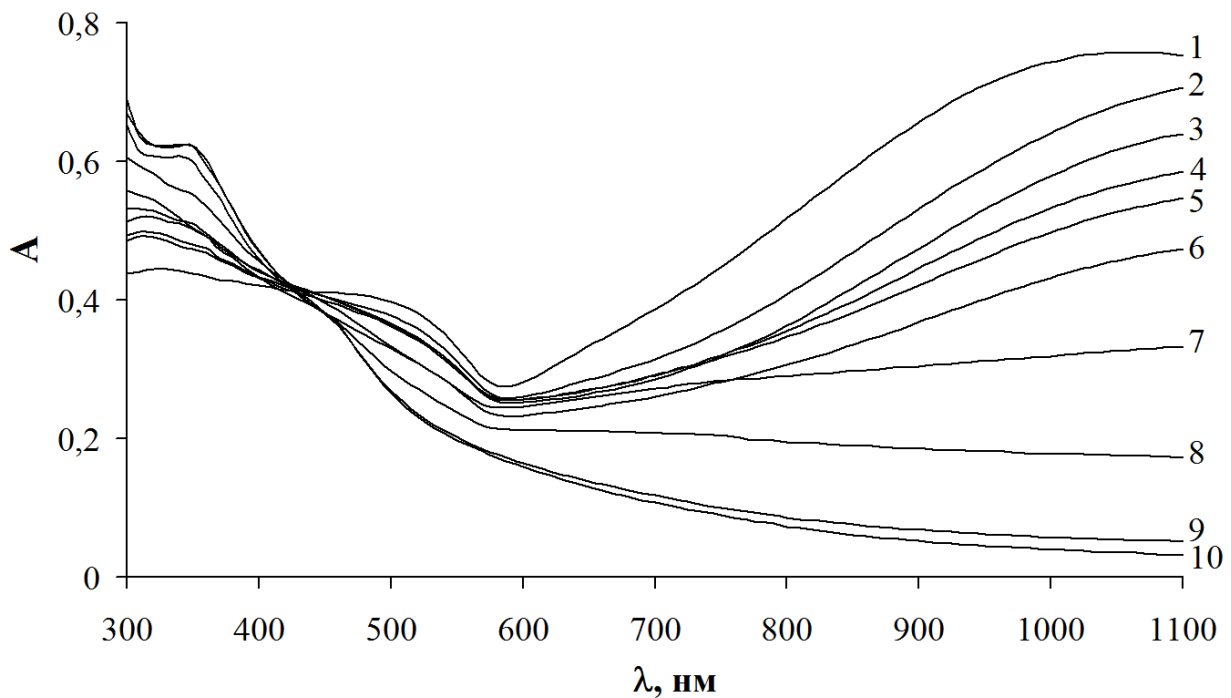


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны Cu – Mn ( $d(\text{Cu}) = 32$  нм,  $d(\text{Mn}) = 3$  нм) до (1) и после теплового влияния при 573 К: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 9; 5 – 16; 6 – 19; 7 – 25; 8 – 34; 9 – 51; 10 – 56 минут

С увеличением времени температурного влияния оптическая плотность значительно уменьшается в диапазоне  $\lambda \approx 430...1100$  нм до стабильных значений, а в диапазоне  $\lambda \approx 300...430$  нм увеличиваться. Наблюдается формирование изобестической точки при  $\lambda \approx 430$  нм. Кроме того, с возрастанием времени теплового воздействия на спектрах поглощения гетеросистемы Cu-Mn исчезает широкая полоса поглощения с максимумом  $\lambda \approx 1000$  нм, подходящая для индивидуальных пленок меди. Наблюдается исчезновение минимума поглощения при  $\lambda \approx 580$  нм. Следует отметить, что с возрастанием времени нагревания постепенно образуется сначала широкая

полоса поглощения при  $\lambda \approx 430$  нм, а затем максимум поглощения при  $\lambda \approx 350$  нм.

Подводя итог вышеизложенному, было установлено, что термические превращения в индивидуальных наноразмерных пленках меди претерпевают изменения значительно быстрее, чем термические превращения в системе Cu-Mn, имеющую в своем составе слой меди той же толщины. В результате, слой марганца ( $d = 3$  нм) тормозит окисление наноразмерной пленки меди в контакте Cu-Mn.

### Список литературы:

1. Логунов А.Е. Оптические методы исследования металлических наночастиц на поверхности прозрачных диэлектриков: автореферат на соискание ученой степени канд. физ-мат. наук: 01.04.05. / А.Е. Логунов. - Санкт-Петербург, 2009. - 22 с.
2. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь – М.: Наука, 1990. - 279 с. (Аналитическая химия элементов). - ISBN 5-02-001316-1.
3. Surovoi E.P., Bugerko L.N., Surovaya V.E., Zaikonnikova T.M. Kinetic patterns in the formation of nanosized manganese–manganese oxide systems // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, V. 90, № 3, P. 628-634.
4. Суrowой Э.П. Бин С.В., Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н. Закономерности формирования наноразмерных пленок нитрида меди // Неорганические материалы, 2016. - Т. 52. - №. 12. - С. 1300–1305.
5. Суrowой Э.П. Бин С.В., Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н. Термические превращения в системах Ga-MoO<sub>3</sub> // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 5. С. 45 – 49.
6. Суrowой Э.П. Бин С.В., Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1970 – 1976.
7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетические закономерности взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журнал физической химии, 2013. Т. 87. № 6. – С. 1020.