

ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ И КОМПЛЕКСЫ

УДК 535.34

DOI: 10.33764/2411-1759-2021-26-6-150-154

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛА ХРОМА ($\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Валерик Сергеевич Айрапетян

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10, доктор технических наук, зав. кафедрой специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (383)361-07-31, e-mail: v.s.ayrapetyan@sgga.ru

Дарья Сергеевна Михайлова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10, старший преподаватель кафедры физики, тел. (383)361-08-36, e-mail: daria-83@mail.ru

Целью работы является исследование спектров поглощения адсорбированных слоев гексакарбонила хрома. Спектры поглощения адсорбированного вещества снимались на спектрофотометре СФ-56 при помощи описанной в статье оптической ячейки. Схема оптической ячейки позволяет увеличить коэффициент поглощения. Исследования проводились в диапазоне длин волн 300–350 нм для температур воздушной среды 75 и 90 °С (настройка температуры производилась с помощью ПИД-терморегулятора REX-C100). В работе представлен стенд для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев. Приводятся результаты измерения спектров поглощения адсорбированных слоев гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ при разных температурах. На графиках спектров поглощения гексакарбонила хрома показана зависимость коэффициента поглощения от числа подложек, число подложек изменяется от 10 до 2.

Ключевые слова: спектр поглощения, адсорбированный слой, гексакарбонил хрома, оптическая ячейка, спектрофотометр СФ-56, коэффициент поглощения, мономолекулярный слой

Введение

Исследование спектров поглощения металлоорганических соединений является важной задачей для получения тонких металлических пленок (метод лазерно-индуцированного химического осаждения – LCVD), применяемых в микроэлектронике. Так как тонкие пленки наносятся на подложку из паровой фазы с использованием лазерного излучения длиной волны 337 нм [1–8], то наиболее интересной для исследований является область 300–350 нм. Наличие поглощения в слое адсорбированного вещества в указанном диапазоне служит одной из причин начала осаждения тонких металлических пленок. Исследование спектров погло-

щения гексокарбонила хрома позволит детальнее понять процессы адсорбции, задействованные в методе LCVD [9].

Измерение поглощения гексокарбонила хрома в адсорбированном виде (мономолекулярный слой) затрудняется низким поглощением в слое, поэтому данная задача является актуальной.

Методы

На рис. 1 представлена оптическая схема ячейки, применяемой для измерения спектров поглощения адсорбированных слоев.

Оптическая ячейка располагается в кюветном отделении спектрофотометра СФ-56, из-

лучение монохроматора 7 падает на входное кварцевое окно и проходит через кварцевые подложки 5 (10 штук), на двух поверхностях которых в адсорбированном виде находится слой вещества. Вышедшее из камеры излучение падает на фотоприемное устройство спектрофотометра. Нагревательный элемент 2 поддерживает в камере нужную температуру.

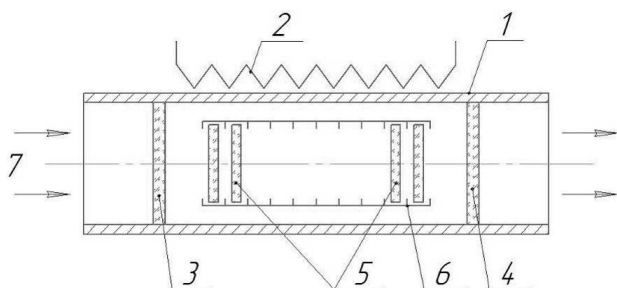


Рис. 1. Оптическая ячейка:

1 – герметичный корпус оптической ячейки; 2 – нагревательный элемент; 3 и 4 – входное и выходное кварцевые окна; 5 – подложки (10 шт.); 6 – камера для подложек; 7 – падающее излучение

На рис. 2 представлен стенд для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев.



Рис. 2. Стенд для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев

Адсорбированный на поверхности слой имеет низкую поглощательную способность; для усиления эффекта поглощения излучение

проходит через 10 кварцевых пластин с адсорбированными с двух сторон слоями гексакарбонила хрома.

Интенсивность $I(z)$ поглощенного частицами среды излучения имеет экспоненциальную зависимость от концентрации [10–12]:

$$I(z) = I_0 \exp(-\sigma n_s), \quad (1)$$

где σ – сечение поглощения излучения молекулой; n_s – поверхностная концентрация адсорбированных молекул; I_0 – интенсивность падающего света.

Интенсивность света, прошедшего N пластин с адсорбированными слоями, равна

$$I_N = I_0 \exp(0,92 - 2\sigma n_s)^N. \quad (2)$$

Таким образом, коэффициент поглощения связан с поверхностной концентрацией адсорбированных молекул следующим соотношением:

$$K = \frac{\Delta I_N}{I_0} = 0,92^{N-1} \cdot 2N\sigma n_s. \quad (3)$$

Скорость осаждения молекул и поверхностная концентрация молекул в адсорбированном слое зависят от температуры поверхности подложки, на которую осуществляется осаждение [13].

Результаты исследований

В работе приведены исследования спектров поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в диапазоне 300–350 нм, в адсорбированном виде для двух температур. На рис. 3, а приведены спектры поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в адсорбированном виде для температуры нагревания 75 °С, коэффициент поглощения измерен для разного числа подложек в оптической ячейке.

На рис. 3, б приведены спектры поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в адсорбированном виде для температуры нагревания 90 °С.

Спектры поглощения, представленные в данной работе, снимались при двух температурах, при этом температура воздушной среды с парами $\text{Cr}(\text{CO})_6$ составляла 75 и 90 °С [14, 15]. Настройка и регулировка температуры осуществлялись при помощи ПИД-терморегулятора REX-C100.

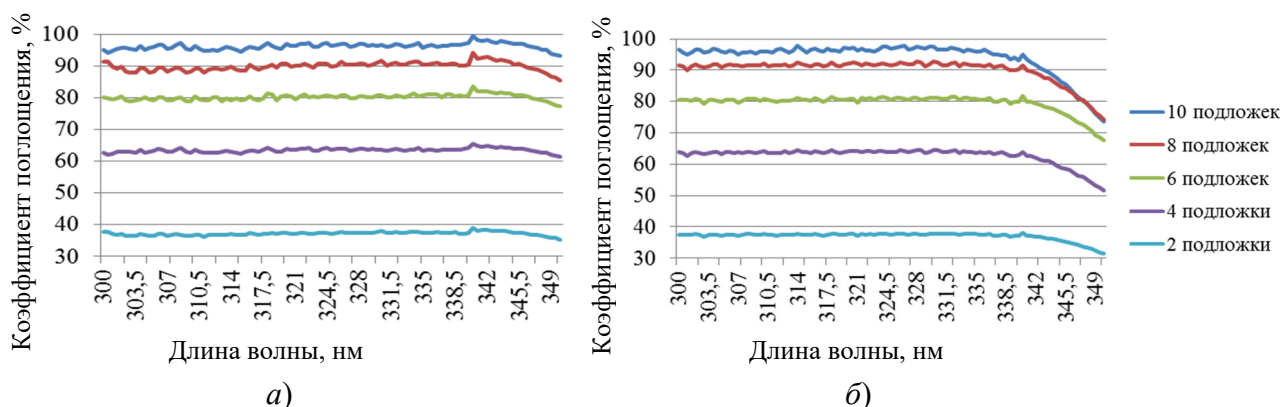


Рис. 3. Спектр поглощения адсорбированных слоев $\text{Cr}(\text{CO})_6$ при температуре камеры:
а) 75 °С; б) 90 °С

Представленные спектры обладают повторяемостью при двух температурах. На рис. 3, а, б отчетливо видна повторяемость пиков поглощения во всем исследуемом диапазоне.

Спектры поглощения содержат как количественную, так и качественную информацию об адсорбированном слое вещества. Коэффициент поглощения составляет более 90 %, а наличие пиков поглощения характеризует состав и свойства вещества.

Обсуждение

В работе рассмотрены особенности спектров поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в диапазоне длин волн 300–350 нм при разных температурах. Показано, что спектральное измерение адсорбированных слоев $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в проходящем свете позволяет определить интервалы, где

превалируют процессы поглощения. В этих интервалах для оценки значения коэффициента поглощения адсорбированных слоев $\text{Cr}(\text{CO})_6$ могут быть использованы простые модели и формулы. Кроме того, очевидно, что при уменьшении числа подложек с 10 до 2 в оптической ячейке коэффициент поглощения уменьшается на 58 %.

Заключение

Таким образом, результаты, полученные из экспериментальных измерений, выполненных с помощью ячейки с разработанной оптической схемой для кюветного узла спектрофотометра СФ-56, позволили выявить закономерность в спектрах поглощения адсорбированных слоев $\text{Cr}(\text{CO})_6$, снятых при двух разных температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чесноков Д. В. Разработка и исследование наносекундной лазерной микротехнологии формирования оптоэлектронных структур : автореф. дис. канд. техн. наук. – Новосибирск : СГГА, 2000. – 25 с.
2. Chesnokov D. V., Chesnokov V. V., Reznikova E. F. Problems of nanosecond laser technologies of film microstructures deposition // 7th International Conference on Actual Problems of Electronic Instrument Engineering Proceedings, APEIE-2004 (Novosibirsk, 20–23 September, 2004): Vol. 1. – Novosibirsk : NSTU, 2004. – P. 216–226.
3. Чесноков Д. В. Лазерное пиролитическое осаждение пленок металлов на прозрачных подложках // VII Междунар. конф. «Прикладная оптика – 2006» : Оптические материалы и технологии : сб. тр. (Санкт-Петербург, 16–20 октября 2006 г.). – СПб. : Оптическое общество им. Д. С. Рождественского, 2006. – Т. 2. – С. 125–129.
4. Чесноков В. В., Резникова Е. Ф., Чесноков Д. В. Лазерные наносекундные микротехнологии / Под общ. ред. Д. В. Чеснокова. – Новосибирск : СГГА, 2003.
5. Ерохин М. Н., Плетнев Л. В., Чупятов Н. Н. Управление процессом формирования карбидохромовых CVD-покрытий на внешней поверхности цилиндрической подложки // Труды ГОСНИТИ. – 2016. – Т. 124. – С. 26–34.

6. Alemohammad H., Toyserkani E. Laser-assisted additive fabrication of micro-sized coating // *Advances in Laser Materials Processing*. – Elsevier Inc., 2010. – P. 735–762.
7. Schmidt V. Laser-based micro- and nano-fabrication of photonic structures // *Laser Growth and Processing of Photonic Devices*. – Woodhead Publishing, 2012. – P. 162–237.
8. Овчинников О. В. Оптические свойства адсорбированных металлических и металлоорганических нанокластеров и фотостимулированные процессы с их участием : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2009. – 39 с.
9. Чесноков В. В., Чесноков Д. В., Шергин С. Л. Исследование процессов формирования моноатомных слоев углерода методом LCVD // *Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника, нанотехнологии»* : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 10–20 апреля 2012 г.). – Новосибирск : СГГА, 2012. – Т. 2. – С. 95–102.
10. Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. – М. : Изд-во МГУ; Наука, 2004. – 656 с.
11. Лебедева В. В. Экспериментальная оптика. – М. : Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 282 с.
12. Ремизов, А. Н. Медицинская и биологическая физика: 4-е изд., испр. и перераб. / ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 648 с.
13. Чесноков Д. В., Михайлова Д. С. Спектральные исследования оптического поглощения адсорбированных слоев летучих карбониллов металлов // *Доклады АН ВШ РФ*. – 2016. – № 1. – С. 1–14.
14. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия / пер. с нем. Ю. Ф. Опруненко и Д. С. Перекалина. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – С. 746.
15. Chamberlain T. W., Zoberbier T., Biskupek J., Botos A., Kaiser U. Formation of uncapped nanometer-sized metal particles by decomposition of metal carbonyls in carbon nanotubes // *Chemical Science*, 2012. – № 3 (6). – P. 1919–1924.

Получено 16.07.2021

© В. С. Айрапетян, Д. С. Михайлова, 2021

INVESTIGATION OF ABSORPTION SPECTRA OF CHROMIUM HEXACARBONYL ($\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Valerik S. Hayrapetyan

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, D. Sc., Head of the Department of Special Devices, Innovation and Metrology, phone: (383)361-07-31, e-mail: v.s.ayrapetyan@srga.ru

Daria S. Mikhailova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Senior Lecturer, Department of Physics, phone: (383)361-08-36, e-mail: daria-83@mail.ru

The purpose of this work is to study the absorption spectra of adsorbed layers of chromium hexacarbonyl. The absorption spectra of the adsorbed substance were taken on the SF-56 spectrophotometer, using the optical cell described in the article. The optical cell scheme allows increasing the value of the absorption coefficient. The absorption spectra in the wavelength range of 300–350 nm for air temperatures of 75 °C and 90 °C are given (the temperature was adjusted using the REX-C100 PID thermostat). The paper presents a stand for studying the absorption spectra of adsorbed layers. The results of measuring the absorption spectra of adsorbed layers of chromium hexacarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$ at different temperatures are presented. The graphs of the absorption spectra of hexacarbonyl chromium show the dependence of the absorption coefficient on the number of substrates, the number of substrates varies from 10 to 2.

Keywords: absorption spectra, adsorbed layer, chromium hexacarbonyl, optical cell, SF-56 spectrophotometer, absorption coefficient, monomolecular layer

REFERENCES

1. Chesnokov, D. V. (2000). Development and research of nanosecond laser microtechnology for the formation of optoelectronic structures. *Extended abstract of candidate's thesis*. Novosibirsk: SSGA Publ., 25 p. [in Russian].
2. Chesnokov, D. V., Chesnokov, V. V., & Reznikova, E. F. (2004). Problems of nanosecond laser technologies of film microstructures deposition. In *7th International Conference on Actual Problems of Electronic Instrument Engineering Proceedings, APEIE-2004: Vol. 1* (pp. 216–226). Novosibirsk: NSTU Publ.
3. Chesnokov, D. V. (2006). Laser pyrolytic deposition of metal films on transparent substrates. In *Sbornik trudov VII Mezhdunarodnoi konferentsii "Prikladnaia optika – 2006": T. 2. Opticheskie materialy i tekhnologii [Proceedings of the VII International Conference "Applied Optics – 2006": Vol. 2. Optical Materials and Technologies]* (pp. 125–129). St. Petersburg: Optical Society named after D. S. Rozhdestvensky Publ. [in Russian].
4. Chesnokov, V. V., Reznikova, E. F., & Chesnokov, D. V. (2003). *Lazernye nanosekundnye mikrotekhnologii [Laser nanosecond microtechnologies]*. D. V. Chesnokov (Ed.). Novosibirsk: SSGA Publ. [in Russian].
5. Erokhin, M. N., Pletnev, L. V., & Chupyatov, N. N. (2016). Control of the process of formation of carbidochrome CVD coatings on the outer surface of a cylindrical substrate. *Trudy GOSNITI [Proceedings of GOSNITI], 124*, 26–34 [in Russian].
6. Alemohammad, H., & Toyserkani, E. (2010). Laser-assisted additive fabrication of micro-sized coating. In *Advances in Laser Materials Processing* (pp. 735–762). Elsevier Inc.
7. Schmidt, V. (2012). Laser-based micro- and nano-fabrication of photonic structures. In *Laser Growth and Processing of Photonic Devices* (pp. 162–237). Woodhead Publishing.
8. Ovchinnikov, O. V. (2009). Optical properties of adsorbed metallic and organometallic nanoclusters and photostimulated processes with their participation. *Extended abstract of Doctor's thesis*. Voronezh: Voronezh State University Publ., 39 p. [in Russian].
9. Chesnokov, V. V., Chesnokov, D. V., & Shergin, S. L. (2012). Investigation of the processes of formation of monoatomic carbon layers by the LCVD method. In *Sbornik materialov Interekspo GEO-Sibir'-2012: Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii: T. 2. Spetsializirovannoe priborostroenie, metrologiia, teplofizika, mikrotekhnika, nanotekhnologii [Proceedings of Interexpo GEO-Siberia-2012: International Scientific Conference: Vol. 2. Specialized Instrumentation, Metrology, Thermal Physics, Microtechnology, Nanotechnology]* (pp. 95–102). Novosibirsk: SSGA Publ. [in Russian].
10. Akhmanov, S. A., & Nikitin, S. Yu. (2004). *Fizicheskaiia optika [Physical optics]*. Moscow: Moscow State University; Nauka Publ, 656 p. [in Russian].
11. Lebedeva, V. V. (2005). *Ekspperimental'naiia optika [Experimental optics]*. Moscow: Faculty of Physics of Lomonosov Moscow State University Publ., 282 p. [in Russian].
12. Remizov, A. N. (2012). *Meditsinskaiia i biologicheskaiia fizika [Medical and biological physics]* (4th ed.). GEOTAR-Media, 648 p. [in Russian].
13. Chesnokov, D. V., & Mikhailova, D. S. (2016). Spectral researches of optical absorption of adsorbed layers of volatile carbonyls of metals. *Doklady AN VSh RF [Reports of the Higher School of Economics of the Russian Federation], 1*, 1–14 [in Russian].
14. Elshenbroich, K. (2011). *Metalloorganicheskaiia khimiia [Organometallic chemistry]*. Yu. F. Oprunenko & D. S. Perekalina (Trans.). Moscow: BINOM. Laboratoriia znaniia Publ., P. 746 [in Russian].
15. Chamberlain, T. W., Zoberbier, T., Biskupek, J., Botos, A., & Kaiser, U. (2012). Formation of uncapped nanometer-sized metal particles by decomposition of metal carbonyls in carbon nanotubes. *Chemical Science*, 3(6), 1919–1924.

Received 16.07.2021

© V. S. Hayrapetyan, D. S. Mikhailova, 2021