

УДК 54.432

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ ЛЕТУЧИХ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ****Д.В. Чесноков, Д.С. Михайлова***Сибирский государственный университет геосистем и технологий*

В технологиях лазерно-индуцированного химического осаждения тонких пленок на подложки фундаментальную роль играют процессы адсорбции молекул реагентов из парогазовой фазы на облучаемые поверхности. Скорость осаждения, разрешение процесса при формировании микро- и наноструктур, параметры получающегося осадка определяются состоянием адсорбированного слоя молекул и скоростью его восстановления после каждого лазерного импульса. Управление состоянием адсорбированного слоя требует знания характера адсорбции и оптических характеристик адсорбированного слоя, который предпочтительно должен быть мономолекулярным. Исследование спектров оптического поглощения в таких слоях встречается с проблемами в связи с малой величиной поглощения, поглощение необходимо усиливать, для чего в литературе рекомендуется многократно пропускать один и тоже световой поток через адсорбированный слой. В настоящей работе предложен лабораторный метод исследования оптического поглощения мономолекулярных адсорбированных слоев летучих карбониллов металлов с использованием промышленного спектрофотометра СФ-56, который дополняется оптической кюветой, в которой создается атмосфера паров карбониллов и помещается стопа прозрачных пластин: кювета устанавливается в кюветном отделении спектрофотометра. Проведен анализ метрологических параметров кюветы, определено оптимальное значение количества пластин в пакете, помещаемом в кювету для усиления слабого поглощения. В результате разработки и использования оптической кюветы при лабораторных исследованиях обнаружено увеличение оптического поглощения мономолекулярными адсорбированными слоями карбониллов хрома и рения при увеличении температуры подложки от 25 до 85 °С, что можно объяснить переходом молекул из физсорбированного состояния в хемосорбированное. Измерена величина этого эффекта в видимом диапазоне спектра, измерены коэффициенты поглощения мономолекулярных адсорбированных слоев карбониллов хрома и рения.

Ключевые слова: металлоорганические соединения, адсорбция, оптический спектр поглощения, парциальное давление, подложки, пленки, карбониллы, микротехнологии.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-1-7-14

Введение

Получение тонких металлических пленок металлов из паров карбониллов широко распространено как в технике нанесения металлических покрытий, так и в электронике [1]. Лазерно-индуцированное химическое осаждение тонких пленок на подложку из паровой фазы (LCVD) исследовано в работе [2], изготовление интегральных схем с использованием лазерно-пиролитической технологии описано в сообщении [3], проблемы получения пленок рения на прозрачных подложках в процессах LCVD с использованием наносекундной длительности лазерных импульсов на длине волны 337нм исследованы в работах [4, 5], микротехнологии опто- и микроэлектроники, основанные на использовании наносекундного лазерного пиролиза, обсуждаются в монографии [6]. Начальным этапом лазерно-химического преобразования исходного вещества является поглощение подложкой или молекулами химического соединения фотонов падающего излучения. Установлено, что спектр поглощения света молекулами данного вещества зависит от того, находятся ли молекулы в газовой фазе, или адсорбированы на поверхно-

сти, причем имеет значение характер адсорбции (физическая или химическая) [7, 8]. Особенности исследования оптических спектров поглощения адсорбированных слоев обсуждаются в сообщении [9], роль управления адсорбционными процессами в технологиях LCVD исследуется в работах [10, 11].

В настоящее время информации о спектрах поглощения адсорбированных молекул ряда перспективных для микротехнологий химических соединений, в том числе летучих металлоорганических соединений, в известной литературе недостаточно, поэтому задача измерения таких спектров является актуальной.

1. Постановка задачи

Проблема измерения спектров поглощения адсорбированных молекул затруднена тем, что в мономолекулярном слое поглощается менее 0,001 доли проходящего света.

В основе предложенного подхода лежит известный [12] прием усиления эффекта поглощения за счет использования прохождения света монохроматора через пакет одинаковых прозрачных плоских пластин с адсорбированными слоями молекул на каждой пластинке.

В соответствии с законом Бугера [13] интенсивность $I(z)$ света, прошедшего в среде с поглощающими частицами некоторое расстояние, зависит от концентрации частиц в среде экспоненциально:

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

где σ – сечение поглощения излучения молекулой, n_s – поверхностная концентрация адсорбированных молекул, I_0 – интенсивность падающего света. При прохождении светом пластины с адсорбированными на ее двух поверхностях слоями свет, кроме поглощения на слоях, испытывает на каждой поверхности френелевское отражение, что приводит к тому, что на следующую в ряду пластину падает излучение с интенсивностью на 8 % меньше, чем на предшествующую. Можно найти, что интенсивность света, прошедшего N пластин с адсорбированными слоями, равна

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

При этом разностный сигнал каналов сравнения равен

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

Необходимо учитывать, что поверхностная концентрация адсорбированных молекул зависит от температуры подложки и среды. При равновесном состоянии процесса адсорбции концентрация на поверхности адсорбированных молекул может быть описана изотермой Лэнгмюра или изотермой БЭТ [14]. Давление насыщенных паров химического соединения в атмосфере зависит от температуры среды экспоненциально. Теория предсказывает, что в зависимости от условий число слоев молекул в адсорбированном слое может быть от доли слоя до нескольких слоев.

2. Экспериментальные исследования

На рис. 1 показана схема оптической кюветы для спектральных исследований адсорбированных на пластинах слоев молекул, устанавливаемой в кюветном отделении спектрофотометра по ходу луча после выходной щели монохроматора.

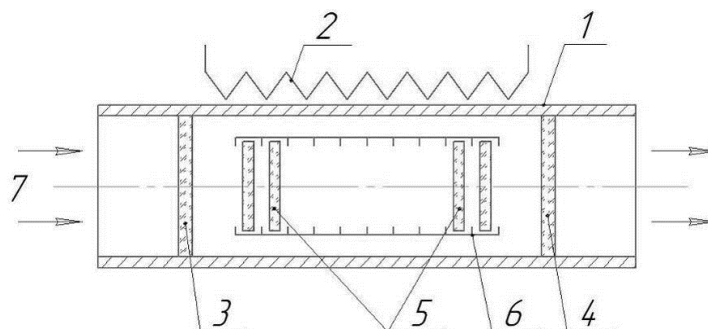


Рис. 1 – Оптическая кювета:

1 – герметичный корпус кюветы; 2 – нагревательный элемент; 3 и 4 – входное и выходное прозрачные окна; 5 – подложки (10 шт.); 6 – кассета для подложек; 7 – световой поток

Fig. 1 – Optical cuvette:

1 – sealed body of the cell; 2 – heating element; 3 and 4 – the input and the output transparent window; 5 – substrates (10 piece); 6 – cassette for substrates, 7 – luminous flux

Атмосферу паров адсорбируемых на поверхности подложек веществ создают нагреванием кюветы с загруженным веществом. Для обеспечения режима сравнения для исследований в кюветное отделение спектрофотометра помещают две аналогичные кюветы с одинаковым количеством подложек, одна из которых не содержит исследуемого вещества; необходимо принимать меры для обеспечения равномерной адсорбции молекул из пара на всех поверхностях подложек в кювете: требуется обеспечить строгое равенство температуры во всей полости кюветы и перед началом измерений добиваться установления равновесного состояния процессов в кювете.

Исследовались спектры поглощения адсорбатов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

При проведении спектральных измерений в неподвижной воздушной среде навеска химического летучего соединения во время измерения полностью не испарялась, что говорит о том, что давление пара в кювете при измерениях было равно давлению насыщенного пара соединения. При этом количество монослоев адсорбированных молекул не может быть определено на основании хода изотерм адсорбции. Давление насыщенного пара карбониллов многих металлов в диапазоне температур 30...100 °С изменяется в пределах 1...100 Па [15].

Исследования поглощения адсорбированными слоями проводились с использованием спектрофотометров СФ-56. Основной атмосферой кюветы был воздух, навеска карбонила также вводилась заранее, обеспечивалось равновесное состояние атмосферы; концентрация молекул карбонила в адсорбированном слое заведомо превышала концентрацию в плотно заполненном монослое. Спектры поглощения приведены на рис. 2 и 3.

Для пересчета измеренного на 10 подложках коэффициента поглощения на значение, соответствующее одному адсорбированному слою, необходимо, в соответствии с (1), результат из графика разделить на величину $2N \cdot 0,92^{N-1} = 9,443$.

Ход спектральных кривых в случае декакарбонила дирения (рис. 2) в диапазоне 200...340 нм характерен резким увеличением поглощения и медленным практически одинаковым по спектру подъемом кривых почти параллельно друг другу в диапазоне длиннее 380 нм после нагревания до температур 57...75...87 °С. Значительное увеличение поглощения в коротковолновом диапазоне спектра может свидетельствовать об электронных перестройках в адсорбированных молекулах

при повышении температуры, например, связанных с переходом из физсорбированного состояния в хемосорбированное. Увеличение поглощения в длинноволновой части спектра требует объяснения.

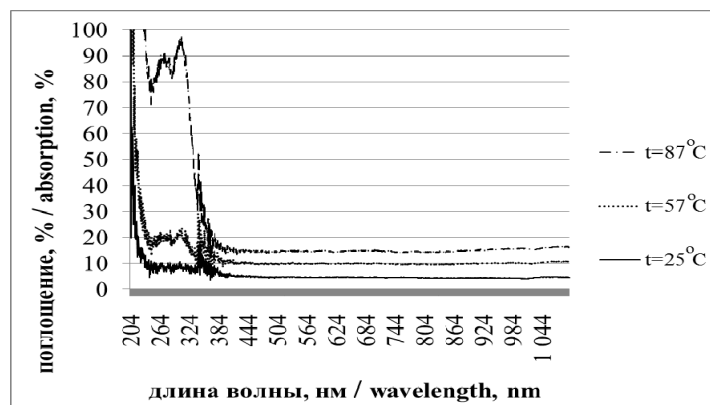


Рис. 2 – Спектр поглощения адсорбированного на поверхности кварцевой подложки из пара слоя карбонила рения при различных температурах подложки

Fig. 2 – The absorption spectrum of adsorbed on the surface of the quartz substrate from vapor of the layer of rhenium carbonyl at various temperatures of the substrate

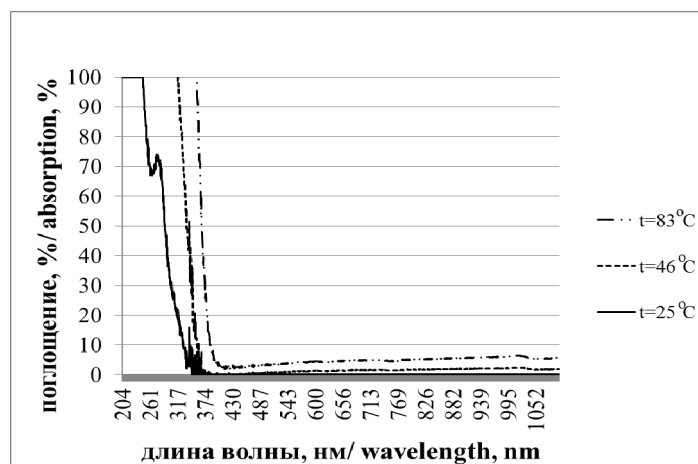


Рис. 3 – Спектр поглощения адсорбированного на поверхности кварцевой подложки из пара слоя карбонила хрома при различных температурах подложки

Fig. 3 – The absorption spectrum of adsorbed on the surface of the quartz substrate from vapor of the layer of chrome carbonyl at various temperatures of the substrate

Спектры на рис. 3 показывают монотонное изменение показателя поглощения в диапазоне длин волн 520...1100 нм с изменением температуры, при укорочении длины волны менее 350 нм поглощение резко увеличивается. Изменения спектра поглощения в коротковолновой области выглядят как сдвиг края поглощения в

длинноволновую область при увеличении температуры. Последнее может объясняться, как и в случае с декакарбонилем дирения, переходом молекул из физсорбированного состояния в хемосорбированное.

Четко заметно увеличение поглощения в длинноволновом диапазоне при увеличении температуры кюветы, что можно отнести к увеличению количества адсорбированных мономолекулярных слоев при нагревании подложек в среде с насыщенным паром карбонила.

Пересчет приведенных на графиках результатов в спектральное поглощение адсорбированного на одной поверхности подложки слоя дает следующие значения:

– для декакарбонила дирения на длине волны 300 нм при температуре подложки 87°С поглощение ~ 10 %, при температуре 57°С ~ 2%;

– для гексакарбонила хрома максимальное поглощение более 10 % при температуре более 39°С при длинах волн короче 380 нм.

Заключение

Представленные результаты подтверждают возможности предложенного подхода при исследовании спектров поглощения летучих карбонилей металлов в адсорбированном на прозрачных подложках состоянии; чувствительность спектрофотометра среднего класса с предложенной оптической кюветой позволяет исследовать спектры поглощения монослоев молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
2. Чесноков В.В., Земсков С.В., Игуменов И.Г. Лазерно-химическое осаждение пленок металлов // Тезисы докладов 5 отраслевой научно-технической конференции «Тонкие пленки в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем». – Нальчик, 1983.
3. Wafer-scale laser pantography: fabrication on n-metal-oxide-semiconductor transistors and small-scale integrated circuits by direct-write laser-induced pyrolytic reactions / B.M. McWilliams, I.P. Herman, F. Mitlitsky, R.A. Hyde, L.L. Wood // Applied Physics Letters. – 1983. – Vol. 43, N 10. – P. 946–948. – doi: 10.1063/1.94191.
4. 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, Russia, Novosibirsk, 20–23 September 2004. – Novosibirsk: NSTU, 2004. – Vol. 1. – P. 216–226.
5. Чесноков Д.В. Лазерное пиролитическое осаждение пленок металлов на прозрачных подложках // Прикладная оптика–2006: сборник трудов VII международной конференции, Санкт–Петербург, 16–20 октября 2006 г. – СПб.: Оптическое общество им. Д.С. Рождественского, 2006. – Т. 2: Оптические материалы и технологии. – С. 125–129.
6. Чесноков В.В., Резникова Е.Ф., Чесноков Д.В. Лазерные наносекундные микротехнологии / под общ. ред. Д.В. Чеснокова. – Новосибирск: СГГА, 2003.
7. Лазнева Э.Ф. Лазерная десорбция. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1990. – 200 с.
8. Акопян М.Е. Молекулярные фотопроцессы на границе раздела газ – твердое тело // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. – С. 115–120.
9. Mikhailova D.S., Chesnokov V.V., Chesnokov D.V. Principle of absorption spectrum measurement of the layers adsorbed on transparent substrates // Key Engineering Materials. – 2010. – Vol. 437. – P. 594–597. – doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.437.594.
10. Чесноков Д.В., Чесноков В.В. Гетерофазный процесс лазерно-пиролитического формирования тонких пленок в условиях адсорбционного ограничения поступления реагентов // ГЕО-Сибирь–2011: сборник материалов VII Международного научного конгресса, Новосибирск, 19–29 апреля 2011 г. – Новосибирск: СГГА, 2011. – Т. 5:

- Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника, нанотехнологии. Ч. 2. – С. 3–11.
11. **Чесноков В.В., Чесноков Д.В.** Лазерный интерференционный метод термохимического формирования регулярных наноструктур на подложках // Российская конференция и школа по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники «Фотоника–2011», Россия, Новосибирск, 22–26 августа 2011 г.: тезисы докладов. – Новосибирск: ИФП СО РАН, 2011. – С. 80.
 12. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле / отв. ред. Ю.Н. Петров. – М.: Наука, 1988. – 160 с. – (Труды ИОФАН; т. 11).
 13. **Ахманов С.А., Никитин С.Ю.** Физическая оптика. – М.: Изд-во МГУ: Наука, 2004. – 656 с.
 14. **Чесноков В.В., Чесноков Д.В., Михайлова Д.С.** Методика и экспериментальное исследование спектров поглощения адсорбированных слоев летучих металлоорганических соединений // Интерэкспо Гео-Сибирь–2015. – Новосибирск: СГУГИТ, 2015. – Т. 5, вып. 1. – С. 148–153.
 15. **Сыркин В.Г.** CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука, 2000. – 496 с.

THE INVESTIGATION OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF ADSORBED LAYERS OF VOLATILE METAL CARBONYLS

Chesnokov D.V., Mikhailova D.S.

Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russia

In technology of laser-induced chemical vapor deposition of thin films on substrates fundamental role played by processes of adsorption of reactant molecules from the vapor phase on the irradiated surface. The deposition rate and the resolution of process in the formation of micro- and nanostructure, the parameters of the resulting deposit is determined by the state of the adsorbed layer of molecules and the speed of his recovery after each laser pulse. State management adsorbed layer requires understanding of the nature of adsorption and optical characteristics of the adsorbed layer, which preferably should be monomolecular. Study of the spectra of optical absorption in these layers faces the problems increasing low absorption level. In the literature recommended to repeatedly passing the same light flux through the adsorbed layer. In this paper, we propose a laboratory method to study the optical absorption of adsorbed monomolecular layers of volatile carbonyls of metals using industrial spectrophotometer SF-56, which complemented by a transparent reactor, which consist an atmosphere of a vapor of carbonyls and placed kit transparent plates: reactor set in the cuvette compartment of the spectrophotometer. The metrological parameters of the method are analysis; the optimum value of the number of plates in a kit that placed in the reactor for amplification of weak absorption is describe. At the result of developing and using of optical cuvettes in laboratory investigation found to increase the optical absorption monomolecular adsorbed layers of chromium and rhenium carbonyls with increasing substrate temperature from 25 to 85 °C, which explained by the transition of molecules from chemisorbed to physical adsorbed state. The magnitude of this effect in the visible range of the spectrum, the absorption coefficients of the adsorbed monomolecular layers of carbonyls of chromium and rhenium measured.

Keywords: metalloorganic compounds, adsorption, absorption spectrum, partial pressure, substrates, films, carbonyls, microtechnologies

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-1-7-14

REFERENCES

1. Syrkin V.G. *Karbonily metallov* [Metal carbonyls]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 200 p.
2. Chesnokov V.V., Zemskov S.V., Igumenov I.G. [Laser-chemical deposition of films of metals]. *Tezisy dokladov 5 otraslevoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii "Tonkie plenki v proizvodstve poluprovodnikovyykh priborov i integral'nykh skhem"* [Proceedings 5 the industry

- scientific and technical conference "Thin films in the manufacture of semiconductor devices and integrated circuits". Nal'chik, 1983.
3. McWilliams B.M., Herman I.P., Mitlitsky F., Hyde R.A., Wood L.L. Wafer-scale laser pannotography: fabrication on n-metal-oxide-semiconductor transistors and small-scale integrated circuits by direct-write laser-induced pyrolytic reactions. *Applied Physics Letters*, 1983, vol. 43, no. 10, pp. 946–948. doi: 10.1063/1.94191
 4. 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*, Russia, Novosibirsk, 20–23 September 2004, vol. 1, pp. 216–226.
 5. Chesnokov D.V. [Laser pyrolytic deposition of metal films on transparent substrates]. *Prikladnaya optika–2006*. T. 2: *Opticheskie materialy i tekhnologii: sbornik trudov VII mezhdunarodnoi konferentsii* [Applied optics–2006. Vol. 2: Optical materials and technologies: Proceedings of the VII International Conference], St. Petersburg, 16–20 October 2006, pp. 125–129.
 6. Chesnokov V.V., Reznikova E.F., Chesnokov D.V. *Lazernye nanosekundnye mikrotekhnologii* [Nanosecond laser microtechnology]. Ed. by D.V. Chesnokov. Novosibirsk, SSGA Publ., 2003.
 7. Lazneva E.F. *Lazernaya desorbtsiya* [Laser desorption]. Leningrad, Leningradskii universitet Publ., 1990. 200 p.
 8. Akopyan M.E. *Molekulyarnye fotoprotsessy na granitse razdela gaz – tverdoe telo* [Molecular photoprocesses at the interface gas – solid]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal – Soros Educational Journal*, 1998, no. 2, pp. 115–120.
 9. Mikhailova D.S., Chesnokov V.V., Chesnokov D.V. Principle of absorption spectrum measurement of the layers adsorbed on transparent substrates. *Key Engineering Materials*, 2010, vol. 437, pp. 594–597. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.437.594
 10. Chesnokov D.V., Chesnokov V.V. [Heterophase process of laser-pyrolytic thin film deposition in conditions of reagent entry adsorption limiting]. *GEO-Sibir'–2010: sbornik materialov VII Mezhdunarodnogo kongressa* [GEO-Siberia–2010: The collection of materials of the VII International Congress], Novosibirsk, 19–29 April 2011, vol. 5, pt. 2, pp. 3–11. (In Russian)
 11. Chesnokov V.V., Chesnokov D.V. [Laser interference method of thermochemical formation of regular nanostructures on substrates]. *Rossiiskaya konferentsiya i shkola po aktual'nyim problemam poluprovodnikovoi nanofotoelektroniki "Fotonika–2011": tezisy dokladov* [Russian conference and school on actual problems of semiconductor nanophotonic "Photonics–2011": abstracts], Russia, Novosibirsk, 22–26 August 2011, p. 80. (In Russian)
 12. Petrov Yu.N., ed. *Rezonansnye geterogennye protsessy v lazernom pole* [Resonant heterogeneous processes in a laser field]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 160 p.
 13. Akhmanov S.A., Nikitin S.Yu. *Fizicheskaya optika* [Physical optics]. Moscow, MSU Publ., Nauka Publ., 2004. 656 p.
 14. Chesnokov V.V., Chesnokov D.V., Mikhailova D.S. [Method and experimental research of the absorption spectrum of adsorbed layers of volatile metalorganic compounds]. *Interekspo Geo-Sibir'–2015* [InterExpo Geo-Siberia–2015]. Novosibirsk, SSUGT Publ., 2015, vol. 5, iss. 1, pp. 148–153.
 15. Syrkin V.G. *CVD-metod. Khimicheskaya parofaznaya metallizatsiya* [CVD method. Chemical vapor metallization]. Moscow, Nauka Publ., 2000. 496 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Чесноков Дмитрий Владимирович – родился в 1964 году, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой наносистем и оптотехники, кафедра наносистем и оптотехники Сибирского государственного университета геосистем и технологий. Область научных интересов: лазерное осаждение пленок металлов. Опубликовано 200 научных работ. (Адрес: 630079, Россия, Новосибирск, Станиславского, 48. E-mail: phys003@list.ru).

Chesnokov Dmitry Vladimirovich (b. 1964) – Ph.D., Professor, chair of Nanosystems and Optical Engineering Department in the Siberian State University of Geosystems and Technologies. His research interests are currently focused on Laser pyrolytic deposition of metal films on transparent substrates. He is author of 200 scientific papers. (Address: 48, Stanislavskogo St., Novosibirsk, 630079, Russia. E-mail: phys003@list.ru).



Михайлова Дарья Сергеевна – родилась в 1983 году, старший преподаватель кафедры физики Сибирского государственного университета геосистем и технологий. Область научных интересов: интерферометрия. Опубликовано 20 научных работ. (Адрес: 630107, Россия, Новосибирск, Троллейная, 142. E-mail: daria-83@mail.ru).

Mikhailova Daria Sergeevna (b. 1983) – superior lecturee, chair of physics in the Siberian State University of Geosystems and Technologies. His research interests are currently focused on interferometry. He is author of 20 scientific papers. (Address: 142, Trolleyay St., Novosibirsk, 630107, Russia. E-mail: daria-83@mail.ru).

*Статья поступила 07 октября 2015 г.
Received October 07, 2015*

To Reference:

Chesnokov D.V., Mikhailova D.S. Spektral'nye issledovaniya opticheskogo pogloshcheniya adsorbiruyemykh sloev letuchikh karbonilov metallov [The investigation of optical absorption spectra of adsorbed layers of volatile metal carbonyls]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2016, no. 1 (30), pp. 7–14. doi: 10.17212/1727-2769-2016-1-7-14