

УДК 681.7.068/.069

В.С. Айрапетян, Д.С. МихайловаСибирский государственный университет геосистем и технологий,
Новосибирск, Россия**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ В АДсорБИРОВАННОМ
НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЕ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Описана оптическая схема устройства для определения температурной зависимости поверхностной концентрации молекул в адсорбированном слое. Получена температурная зависимость поверхностной концентрации молекул в адсорбированном слое гексакарбонила хрома. Измерения проводились при помощи спектрофотометра СФ-56 и оптической ячейки. Оптическая ячейка позволяет увеличить «условную» толщину исследуемого слоя вещества и таким образом измерить величину коэффициента поглощения.

Ключевые слова: оптическая ячейка, поверхностная концентрация молекул, температурная зависимость, адсорбированный слой.

V.S. Ayrapetyan, D.S. MihailovaSiberian State University of Geosystems and Technologies,
Novosibirsk, Russia**DETERMINATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THE CONCENTRATION OF MOLECULES IN THE FILM
ADSORBED ON THE SURFACE BY OPTICAL METHOD**

An optical scheme of a device for determining the temperature dependence of the surface concentration of molecules in an adsorbed film is described. The temperature dependence of the surface concentration of molecules in the adsorbed layer of chromium hexacarbonyl is obtained. The measurements were carried out using an SF-56 spectrophotometer and an optical cell. The optical cell makes it possible to increase the "conditional" thickness of the investigated layer of the substance, and thus measure the value of the absorption coefficient.

Keywords: optical cell, surface concentration of molecules, temperature dependence, adsorbed film.

Введение

Исследование спектров поглощения металлоорганических соединений является актуальной задачей микроэлектроники. Необходимо понимать, как меняются свойства вещества при переходе из твердого состояния в адсорбированное на поверхности. Одной из проблем ис-

следования спектра адсорбированных молекул является получение на поверхности мономолекулярного слоя вещества.

К одним из известных методов определения поверхностной концентрации молекул относится эллипсометрия [1, 2]. Существенными недостатками этого метода можно считать необходимость составления сложной математической модели, а также высокую стоимость оборудования.

Методы оптической спектрофотометрии позволяют проводить качественный и количественный анализ параметров образцов. Адсорбированный монослой имеет толщину, сопоставимую с размером осаждаемой молекулы. Таким образом, для получения спектра поглощения необходимо либо увеличивать чувствительность метода, либо повышать толщину исследуемого слоя.

Постановка задачи

В качестве исследуемого вещества был выбран гексокарбонил хрома, свойства которого позволяют производить химическое осаждение без использования реактора.

Поверхностная концентрация адсорбированных молекул гексокарбонила хрома для монослойного заполнения оценивается величиной $0,1 \cdot 10^{20}$ молекул/м² [3–5] и имеет прямую зависимость от температуры адсорбируемого вещества.

Исходя из физических свойств исследуемого вещества, для проведения эксперимента был выбран диапазон температур от 30 до 90 °С (испарение начинается уже при 30 °С, а при 90 °С карбонил хрома начинает разлагаться) [6].

Для исследования поверхностной концентрации адсорбированных молекул использовалась оптическая ячейка, помещенная в кюветное отделение спектрофотометра СФ-56 и описанная в работе [7]. Источником излучения служит монохроматор спектрофотометра. После выбора рабочего спектрального диапазона происходит выбор одной из ламп, затем излучение попадает в механизм сканирования, далее сфокусированное излучение попадает на входную щель, а затем в оптическую ячейку (рис. 1).

Оптическая ячейка состоит из 10 одинаковых кварцевых подложек, на каждой стороне которой в адсорбированном виде находится слой исследуемого вещества. Камера, в которой находятся подложки, нагревается до необходимой температуры, гексакарбонил хрома, испаряясь, адсорбируется на поверхности кварцевых подложек.

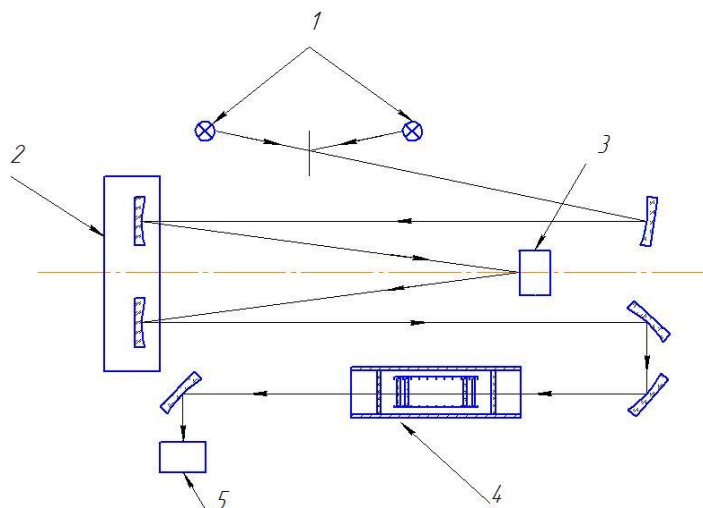


Рис. 1. Оптическая схема устройства для определения температурной зависимости поверхностной концентрации молекул в адсорбированном слое: 1 – монохроматор спектрофотометра, 2 – механизм сканирования, 3 – входная щель, 4 – оптическая ячейка, 5 – фотоприемное устройство

Перед началом регистрации спектра поглощения в оптической ячейке устанавливается равновесное состояние.

Интенсивность $I(z)$ монохроматического излучения, прошедшего некоторое расстояние z в среде с поглощающим слоем вещества, экспоненциально зависит от концентрации частиц в среде согласно закону Бугера [7]:

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

где σ – сечение поглощения излучения молекулой, n_v – концентрация молекул в объеме, $n_v z$ – количество молекул на единице поверхности сечения светового пучка, $n_v z = n_s$, z – толщина слоя, I_0 – интенсивность падающего излучения, n_s – поверхностная концентрация молекул.

В процессе нагревания слой молекул адсорбируется на двух поверхностях кварцевых пластинок, поглощаемое излучение испытывает на каждой поверхности пластины френелевское отражение, в связи с этим интенсивность на следующей в ряду пластине уменьшается в $(1-R)^2$ раза. Таким образом, интенсивность излучения, прошедшего N пластин с адсорбированным слоем, определяется как

$$I_N = I_0 (1 - R - \sigma n_s)^{2N}. \quad (2)$$

Поверхностная концентрация адсорбированных молекул определяется из выражения для коэффициента поглощения [7–9]:

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

где K – коэффициент поглощения, N – число подложек, σ – сечение поглощения излучения молекулой, n_s – поверхностная концентрация адсорбированных молекул,

$$n_s = \frac{\Delta I_N}{2\sigma I_0 \cdot 0,92^{N-1}}. \quad (4)$$

Экспериментально было установлено, что при увеличении температуры газовой среды растет поверхностная концентрация молекул на поверхности подложки.

В процессе измерений в герметичную оптическую ячейку помещался порошок гексакарбонила хрома массой $3,3 \cdot 10^{-3}$ г, спектр поглощения снимался при пяти температурах на длине волны 330 нм, горячие пары вещества адсорбировались на кварцевые подложки с меньшей температурой.

На рис. 2, представлена зависимость поверхностной концентрации от температуры газовой фазы.

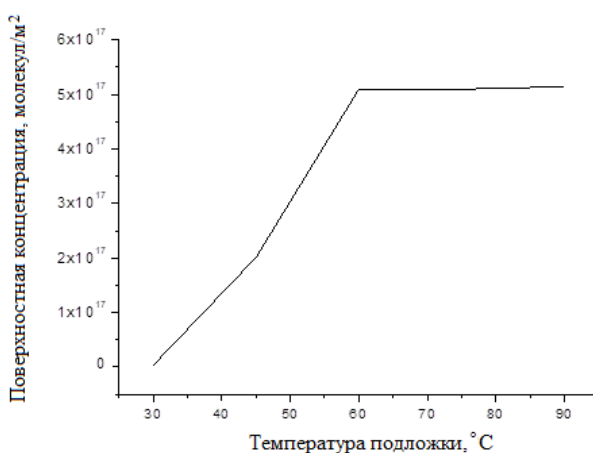


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации молекул гексокарбонила хрома от температуры газовой среды

Из представленной зависимости видно, что при температуре газовой среды, превышающей 30 °С, идет резкий рост поверхностной концентрации адсорбированных молекул, а при температуре, превышающей 60 °С, рост поверхностной концентрации замедляется, из этого следует, что адсорбция прекращается.

Заключение

В работе рассмотрена зависимость поверхностной концентрации в адсорбированном слое гексакарбонила хрома. Показано, что максимальная поверхностная концентрация при массе адсорбируемого вещества $3,3 \cdot 10^{-3}$ г и температуре 90 °С соответственно равна $5,1 \cdot 10^{17}$ молекул/м², что на три порядка меньше условия полного заполнения монослоя, что свидетельствует о недостаточном количестве исследуемого вещества, помещенного в оптическую ячейку.

Библиографический список

1. Прокопенко В.Т., Скалецкая И.Е. Поляризационно-оптический контроль поверхностных слоев твердых тел // Научно-технический вестник Санкт-Петербург. гос. ун-та информац. технологий, механики и оптики (Техн. ун-та). – 2006. – № 30. – С. 45–55.
2. Антонов С.В. Диагностика поверхностей тонких пленок при использовании метода эллипсометрии в производственных условиях // Научно-технический вестник Санкт-Петербург. гос. ин-та точной механики и оптики (Техн. ун-та). – 2003. – № 9. – С. 187–189.
3. Прокаева М.А., Бабурин И.А., Сerezкин В.Н. О методах определения площадей поверхности молекул // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №5. – С. 905–910.
4. Мишенина Л.Н., Шелковников В.В. Справочные материалы по химии: учеб.-метод. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. – 89 с.
5. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия / пер. с нем. Ю.Ф. Опруненко и Д.С. Перекалина. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2011. – С. 746.
6. Патнаик Прадёт. Гексакарбонил хрома: справочник неорганических химикатов. – McGraw-Hill Professional. – 2003. – С. 222–223.
7. Чесноков Д.В., Михайлова Д.С. Спектральные исследования оптического поглощения адсорбированных слоев летучих карбониллов металлов // Доклады АН ВШ РФ. – 2016. – №1. – С. 1–14.

8. Оптические методы анализа: метод. пособие / И.В. Миронов, Е.А. Притчина, Н.Ф. Бейзель, Е.В. Полякова; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск, 2013. – 72 с.

9. Чесноков В.В., Резникова Е.Ф., Чесноков Д.В. Лазерные наносекундные микротехнологии / под общ. ред. Д.В. Чеснокова. – Новосибирск: Изд-во СГГА, 2003.

References

1. Prokopenko V.T., Skaletskaiia I.E. Poliarizatsionno-opticheskii kontrol' poverkhnostnykh sloev tverdykh tel [Polarization-optical control of surface layers of solids]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki*, 2006, no. 30, pp. 45-55.

2. Antonov S.V. Diagnostika poverkhnostei tonkikh plenok pri ispol'zovanii metoda ellipsometrii v proizvodstvennykh usloviakh [Diagnostics of thin film surfaces using the ellipsometry method in production conditions]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki (tekhnicheskogo universiteta)*, 2003, no. 9, pp. 187-189.

3. Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. O metodakh opredeleniia ploshchadei poverkhnosti molekul [On methods for determining the surface areas of molecules]. *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2009, vol. 50, no. 5, pp. 905-910.

4. Mishenina L.N., Shelkovnikov V.V. Spravochnye materialy po khimii [Reference materials in chemistry]. 2nd ed. Tomsk: Tomskii universitet, 2007, 89 p.

5. El'shenbroikh K. Metalloorganicheskaiia khimiia [Organometallic chemistry]. Moscow: BINOM: Laboratoriia znanii, 2011. 746 p.

6. Patnaik Pradet. Geksakarbonil khroma: spravochnik neorganicheskikh khimikatov. [Chromium Hexacarbonyl: A Handbook of Inorganic Chemicals]. McGraw-Hill Professional, 2003, pp. 222-223.

7. Chesnokov D.V., Mikhailova D.S. Spektral'nye issledovaniia opticheskogo pogloshcheniia adsorbirovannykh sloev letuchikh karbonilov metallov [Spectral studies of optical absorption of adsorbed layers of volatile metal carbonyls]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii*, 2016, no. 1, pp. 1-14.

8. Mironov I.V., Pritchina E.A., Beizel' N.F., Poliakova E.V. Opticheskie metody analiza. [Optical methods of analysis]. Novosibirsk, Novosibirskii gosudarstvennyi universitet, 2013, 72 p.

9. Chesnokov V.V., Reznikova E.F., Chesnokov D.V. Lazernye nano-sekundnye mikrotekhnologii [Laser nanosecond microtechnologies]. Ed. D.V. Chesnokova. Novosibirsk: Sibirskaya gosudarstvennaya geodezicheskaya akademiya, 2003.

Сведения об авторах

АЙРАПЕТЯН Валерик Сергеевич

e-mail: v.s.ayrapetyan@sgga.ru

Доктор технических наук, зав. кафедрой специальных устройств, инноватики и метрологии, Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

МИХАЙЛОВА Дарья Сергеевна

e-mail: daria-83@mail.ru

Старший преподаватель кафедры физики, Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

About the author

AYRAPETYAN Valerik Sergeevich

e-mail: v.s.ayrapetyan@sgga.ru

FSBEI HE Siberian State University of Geosystems and technologies doctor of technical sciences, head, Department of Special Devices, innovation and metrology, Novosibirsk, Russian Federation

MIKHAILOVA Daria Sergeevna

e-mail: daria-83@mail.ru

Senior Lecturer, Department of Physics, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian State University of Geosystems and technologies, Novosibirsk, Russian Federation

Финансирование: работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН № 075-01110-23-01.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Получена: 02.03.2023

Одобрена: 06.03.2023

Принята к публикации: 08.03.2023

Conflict of Interest: the authors declare no conflict of interest.

Author Contributions: all authors have made an equivalent contribution to the publication.

Received: 02/03/2023

Approved: 06/03/2023

Accepted for publication: 08/03/2023

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Айрапетян, В.С. Определение температурной зависимости концентрации молекул в адсорбированном на поверхности слое оптическим методом / В.С. Айрапетян, Д.С. Михайлова // Прикладная фотоника. – 2023. – Т. 10, № 3. – С. 5–11.

Please cite this article in English as: Ayrapetyan V.S., Mihailova D.S. Determination of the temperature dependence of the concentration of molecules in the film adsorbed on the surface by optical method // Applied photonics, 2023, no. 3, pp. 5-11.