

УДК 621.382

© Ю. И. Асалханов, В. Н. Абарыков, Э. Ч. Дарибазарон, Д. В. Мухаева

## РЕГИСТРАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Продемонстрирована высокая чувствительность эллипсометрического метода к присутствию физически адсорбированных молекул на поверхности твердых тел. Метод позволяет устанавливать различие между процессом адсорбции и моментом наступления равновесного состояния адсорбирующихся молекул.

Кл. сл.: эллипсометрия, адсорбция, адсорбированный слой, поляризация

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание многих исследователей привлечено к эллипсометрическому методу измерения толщин тонких пленок [1, 2]. В особенности это внимание обусловлено возможностью измерения данным методом толщин пленок молекулярного и менее диаметров [3]. Толщины пленок, получаются расчетным путем по изменению поляризации света при отражении от поверхности с образующейся на ней пленкой. Данное изменение поляризации характеризуется двумя параметрами:  $\Delta$  — относительным сдвигом фаз двух взаимно перпендикулярных компонент  $E_p$  и  $E_s$  световой волны и  $\Psi$  — относительным изменением амплитуд этих компонент.  $E_p$  и  $E_s$  — компоненты электрического поля световой волны, параллельная и перпендикулярная плоскости падения светового луча на поверхность. Под относительными изменениями имеются в виду изменения амплитуд и фаз отраженных компонент по отношению к падающим компонентам.

Эта работа посвящена изменениям поляризации света, отраженного от поверхности твердых тел с присутствующим на ней адсорбатом, когда в условиях эксперимента в определенный момент изменений поляризации толщина покрытия не изменяется. Все изменения могут быть объяснены лишь перестройкой энергетической структуры отражающей поверхности. С практической точки зрения цель настоящей работы заключается в демонстрации эффективности метода эллипсометрии в исследовании процессов физической адсорбции молекул.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Адсорбированный слой находится в электриче-

ском поле, образованном суперпозицией энергетических уровней объема кристалла и его поверхностных уровней с энергетическими уровнями молекул адсорбата. Молекулы в плане адсорбции делятся на два типа — обладающие постоянным дипольным моментом  $p_0$ , и молекулы, у которых дипольный момент равен нулю. В отсутствие электрического поля отдельные диполи направлены в различные стороны, так что суммарный момент единицы объема слоя равен нулю. Поле поверхностных атомов кристаллической решетки в молекулах адсорбата индуцирует добавочный дипольный момент из-за сил, действующих на электроны молекул. Это — так называемая электронная поляризуемость, когда неполярные молекулы приобретают дипольный момент, что и обуславливает притяжение молекул адсорбентом. Вместе с притяжением полярных молекул, если они присутствуют в газе, окружающем твердое тело, молекулы образуют адсорбированный слой. Электрическое поле решетки стремится выстроить отдельные диполи, создавая результирующий момент единицы объема адсорбированного слоя. Поле решетки экранируется первыми слоями адсорбированных атомов, в поле которых формируется следующий слой и т. д. Процесс адсорбции продолжается до тех пор, пока последний слой адсорбата не придет в динамическое равновесие с газовой фазой, окружающей твердое тело.

Если бы в адсорбированном слое выстроились все диполи, поляризация была бы чрезвычайно большой. Но этого не происходит, поскольку при обычных напряженностях полей и обычных температурах вследствие столкновений молекул при их тепловом движении только часть молекул слоя имеет определенную ориентацию. Если диполь с моментом  $p_0$  находится в электрическом поле напряженностью  $E$ , то потенциальная энергия диполя в этом поле равна [4]

$$U = -p_0 E \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{p}_0$  и  $\mathbf{E}$ . Энергия уменьшается, когда диполи выстраиваются вдоль поля. Полагая число молекул на единичный телесный угол, направленных под углом  $\theta$ , равным  $n(\theta)$ , имеем

$$n(\theta) = n_0 \exp\left(\frac{+p_0 E \cos \theta}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $n_0 = N\pi/4$ , когда  $N$  — полное число молекул в единице объема адсорбированного слоя. С ростом температуры, как видно из соотношения (2), выстроенность диполей в направлении поля решетки резко уменьшается.

С другой стороны, каждый диполь представляет собой линейный гармонический осциллятор, совершающий под действием электрического поля падающей световой волны вынужденные колебания, фронт волны которых имеет определенную диаграмму направленности, связанную с параметром  $\theta$ . Суперпозиция излучения диполей с единицы площади освещаемой поверхности и определяет состояние поляризации отраженного света.

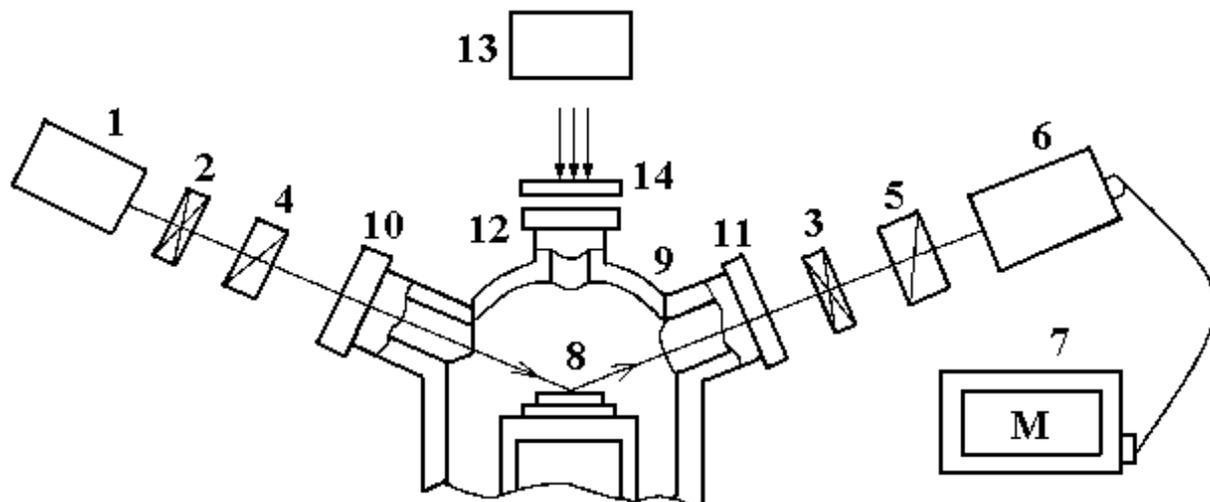
### ЭКСПЕРИМЕНТ

Высоковакуумная установка, на которой были проведены измерения, и все необходимые для этого устройства описаны в работах [5–7]. Общий

вид ячейки, в которой получены нижеприведенные результаты, представлен на рис. 1.

Линейно поляризованный свет газового лазера 1 падает на четвертьволновую пластинку 2, азимут быстрой оси которой составляет  $45^\circ$  с плоскостью поляризации лазера. Образовавшийся свет круговой поляризации падает на поляризатор 4, после которого может иметь любую заданную линейную поляризацию без изменения интенсивности. Затем через окно 10 поляризованный свет падает на образец 8 и после отражения, изменив поляризацию, через окно 11 направляется на вторую четвертьволновую пластинку 3, азимут быстрой оси которой также зафиксирован под углом  $45^\circ$  к плоскости падения светового луча, и затем на анализатор 5. Далее интенсивность поляризованного прошедшего светового потока улавливается фотоумножителем (ФЭУ) 6 и регистрируется самописцем 7. Подбором азимутов поляризатора 4 и анализатора 5 ток сводится к минимуму, который определяется темновым током ФЭУ. Это положение азимутов поляризатора и анализатора эллипсометра называется "гашением".

Свидетельством готовности установки к измерениям являлся факт регистрации изменения поляризации отраженного света, имевший место на разных этапах откачки системы в диапазоне от 1 до  $3 \cdot 10^{-7}$  Па. Это являлось критерием того,



**Рис. 1.** Экспериментальная установка для наблюдения изменения поляризации физически адсорбированных молекул при освещении поверхности образца.

1 — газовый лазер; 2 и 3 — четвертьволновые пластинки; 4 и 5 — поляризатор и анализатор соответственно; 6 — фотоумножитель; 7 — двухкоординатный самописец; 8 — образец (Si(111)); 9 — камера; 10, 11, 12 — окна вакуумной камеры; 13 — ртутная лампа ДРШ-250; 14 — шторка

что необходимая юстировка эллипсометра выполнена должным образом. Исходное положение эллипсометра перед началом измерения — "гашение". Эксперимент проводился при комнатной температуре поверхности кристалла Si(111) в вакууме порядка  $10^{-7}$  Па.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

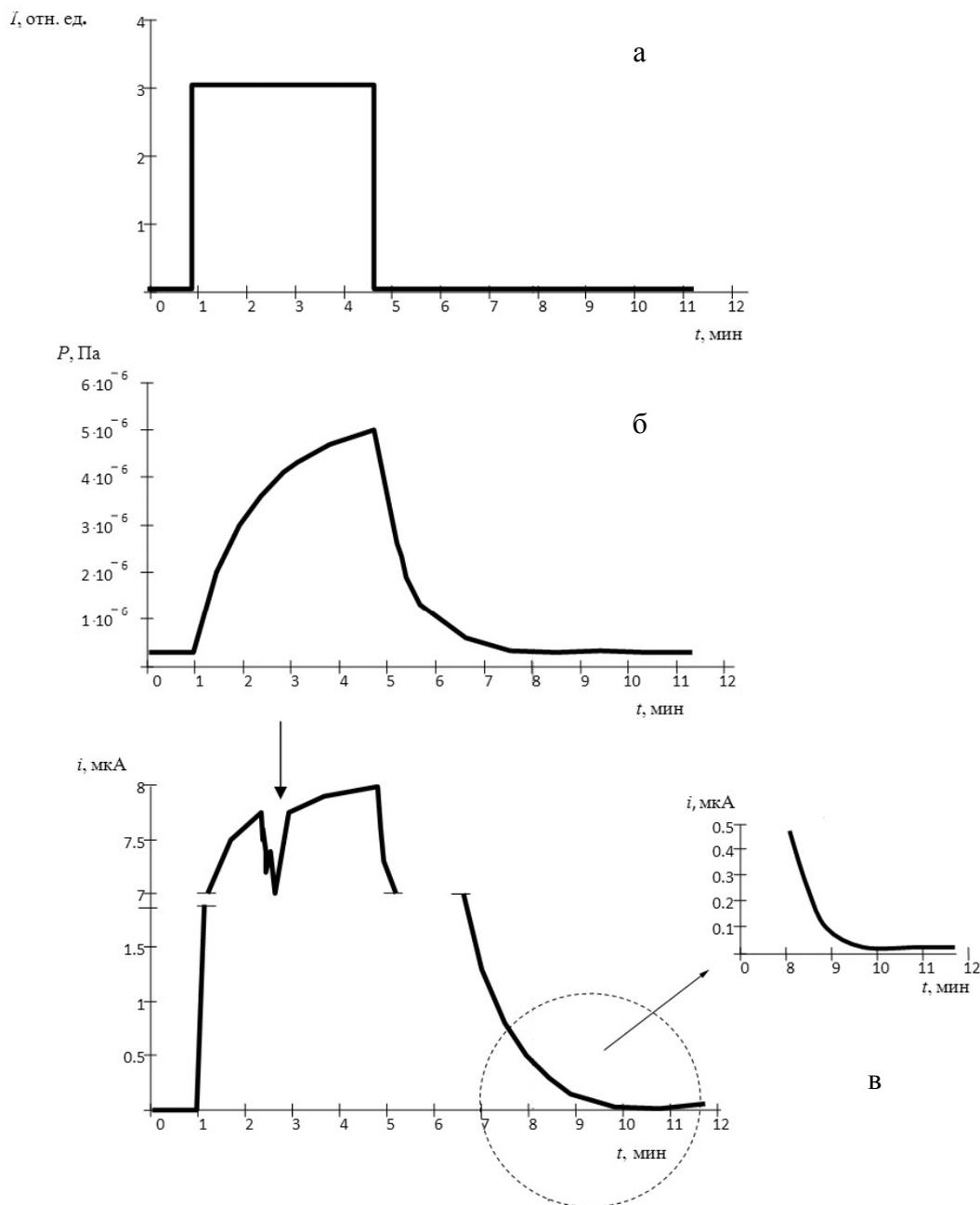
Результаты эксперимента представлены на рис. 2. Образец 8 через окно 12 освещался светом ртутной лампы ДРШ-250. Свет лампы 13 на пять минут открывался шторкой 14 (световой импульс представлен на рис. 2, а). Расстояние от лампы до образца составляло около 10 см. Изменение давления газа в системе (см. рис. 2, б), происходящее во время действия светового импульса и после его выключения, записано с выхода вакуумметра ВИ-14 с датчиком МИ-27. На рис. 2, в, показана диаграмма изменения тока ФЭУ, когда эллипсометр находится в состоянии "гашение". Разрывы на кривой — увеличение тока ФЭУ из-за освещения светом ртутной лампы.

Высокая синхронность изменения давления газа в системе с изменением поляризации отраженного света свидетельствует о том, что эллипсометрический метод в состоянии регистрировать процесс изменения концентрации физически адсорбированных молекул на поверхности. Провал на кривой записи вызван кратковременными изменениями азимута анализатора (эллипсометрического параметра  $\Psi$  в данной схеме измерения поляризации) с последующей установкой его в исходное положение. Стрелка на записи (рис. 2, в) указывает промежуток времени, в течение которого производились изменения. Видно, что после прекращения производившихся изменений азимута анализатора и установки его в первоначальное положение ток ФЭУ продолжает изменяться в прежнем направлении, что и до изменений азимута анализатора. Синхронное изменение поляризации и давления имеет место и во время возврата давления к первоначальному, наблюдающемуся после выключения освещения.

Однако поляризация изменяется и после установления первоначального давления в системе. Время запаздывания, как видно из диаграммы, составляет порядка 2 мин. Указанный процесс обозначен пунктирным кружком. Это показывает, что эллипсометр регистрирует и некие изменения, происходящие после установления динамического равновесия адсорбированного газа с подложкой. Зарегистрированное изменение не имеет отношения к изменению толщины слоя.

Для регистрации синхронного изменения давления десорбируемого газа и поляризации света, отраженного от поверхности, с которой этот газ десорбируется, необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий. Во-первых, необходимо измерения проводить при угле падения светового луча, близком к главному углу падения исследуемой поверхности. В данном случае, когда образцом является монокристалл Si(111) этот угол равен  $75^\circ$ . Угол падения светового луча был выбран равным  $73^\circ$ . Чувствительность эллипсометра к изменению поляризации света в этом случае близка к максимальной. Этот эффект обеспечивается изменением состояния поляризации вследствие наибольшей крутизны изменения  $E_s$ -компоненты с углом падения в области главного угла падения по сравнению с изменением  $E_p$ -компоненты. Во-вторых, необходимо наличие достаточного количества физически адсорбированных молекул на поверхности. В нашем случае кристалл, прошедший процедуру многократного последовательного отжига, находился в течение нескольких суток в вакууме порядка  $10^{-7}$  Па при комнатной температуре, что свидетельствует о присутствии достаточного количества слабосвязанных молекул на поверхности твердого тела [8]. Точнее, тех молекул, которые обратимо удаляются при освещении светом ртутной лампы.

Разумное объяснение явления представляется следующим. Падающий свет возбуждает физически адсорбированные молекулы, к которым условно относятся молекулы, энергия связи которых с поверхностью не превышает 20 ккал/моль. Возбуждение может быть как тепловым, так и фотонным. Поскольку образцом является полупроводник, то освещенная поверхность также может способствовать десорбции. Часть молекул при освещении десорбируется, и это регистрируется показаниями вакуумметра, а оставшаяся на поверхности часть молекул, совершает колебательное движение, так что ориентация их дипольных моментов носит беспорядочный характер. Эта часть обеспечивает частично поляризованное излучение когда десорбция уже закончилась, что и регистрируется током ФЭУ эллипсометра, установленного в положение "гашение". Другая часть адсорбированных молекул хаотически перемещается по поверхности, не в силах преодолеть ее притяжение. Это состояние адсорбата, в сумме дает деполаризованное излучение, что также обеспечивает дополнительную засветку ФЭУ. Основная же часть молекул, главным образом хемосорбированных, с энергией больше 20 ккал/моль, во время проведения эксперимента остается в первоначальном положении, но увеличивается их колебательное движение в поляризованном поле светового луча лазера.



**Рис. 2.** Экспериментальные данные.

а — световой импульс; б — изменение давления в системе при освещении поверхности; в — изменение тока фотоумножителя, вызванное изменением поляризации отраженного света (стрелка указывает момент кратковременного изменения азимута анализатора с последующей установкой его в исходное состояние)

Представление адсорбированных молекул как системы связанных между собой и с подложкой линейных гармонических осцилляторов, суперпозиция вторичных излучений которых формирует вклад в общую поляризацию отраженного света,

определяемую пространственной ориентацией дипольных моментов молекул, представляется объяснением наблюдаемого эффекта. Спустя полторы–две минуты, после установления динамического равновесия с окружающей газовой фазой, ази-

мулы молекул, принимают некоторое стационарное состояние, что и сказывается на возникновении равновесного упорядоченного состояния поляризации отраженного от поверхности света, о чем свидетельствует постепенное возвращение тока ФЭУ к минимуму. Отраженный от поверхности свет имеет частично поляризованное состояние, степень поляризации которого определяется не только степенью покрытия, количеством молекул на единице площади освещаемой лазерным лучом поверхности, но также и пространственной ориентацией их дипольных моментов. Согласно газокинетической теории, монослой молекул образуется в вакууме  $10^{-7}$  Па за время порядка 1 с. Как видно из рис. 2, процесс изменения поляризации много больше, порядка 1.5–2 мин, когда по показаниям вакуумметра наступает динамическое равновесие с окружающей образцом газовой фазой. Однако изменение эллиптичности отраженного от поверхности света продолжается. Этот процесс и выделен на рисунке кружком.

### ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована исключительно высокая чувствительность эллипсометрических измерений к изменению состояния адсорбата на поверхности твердых тел. Метод способен регистрировать не только изменения концентрации адсорбированных молекул на поверхности твердых тел, но и время установления его равновесного состояния.

2. На основе установленного явления после проведения дополнительных исследований может быть разработан оптический вакуумметр, использующий связь изменений оптических постоянных  $d_n$  и  $d_k$  отражающей свет поверхности, представляемых в виде  $\delta\Delta$  и  $\delta\Psi$ , с изменением равновесного давления газа в системе. Его преимущество перед известными в настоящее время вакуумметрами заключается в предельной простоте измерений и отсутствии прямонакального катода — самого "большого" места вакуумметров, используемых в измерении высокого и сверхвысокого вакуума.

3. Физически наиболее понятным объяснением полученных результатов, представляется рассмотрение адсорбата как системы линейных гармонических осцилляторов, совершающих вынужденные колебания под действием электрического поля падающей световой волны лазера. Направление дипольного момента молекул хаотически меняется во время и после прекращения освещения ртутной лампой. Это приводит к частичной деполяризации отраженного света, степень которой релаксирует

во времени с прекращением освещения к некоторому стационарному состоянию.

4. Изменения состояния поляризации отраженного света, регистрируемые после установления равновесного давления остаточного газа в системе, свидетельствуют о том, что наблюдаемый эффект следует рассматривать на сугубо молекулярном уровне, иначе говоря необходимо развитие нового направления физики поверхности — молекулярной эллипсометрии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ржанов А.В. и др. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979. 365 с.
2. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
3. Bootsma G.A., Meyer F. Ellipsometry in the Submonolayer Region // Surf. Sci. 1969. V. 14. P. 52–76.
4. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. 500 с.
5. Асалханов Ю.И., Иванов К.Н., Ширапова Д.Ц. Установка для исследования зависимости контактной разности потенциалов твердых тел от толщины адсорбированного слоя молекул на их поверхности // ПТЭ. 1991. № 1. С. 167–170.
6. Асалханов Ю.И., Санеев Э.Л. Изменение работы выхода и прозрачности потенциального барьера монокристаллов W(100) и GaAs(110) при удалении естественного окисла с поверхности // ФХОМ. 2002. № 3. С. 66–72.
7. Асалханов Ю.И., Абарыков В.Н. Контроль изменений работы выхода и прозрачности поверхностного потенциального барьера монокристаллов W(111) и GaAs (110) в области покрытий субмонослойного диапазона // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 1. С. 57–62.
8. Асалханов Ю.И., Абарыков В.Н., Санеев Э.Л., Дарибазарон Э.Ч. Контроль изменений температуры поверхности полупроводниковых материалов в вакууме методом эллипсометрии // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 3. С. 39–43.

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Удэ*  
(Асалханов Ю.И., Дарибазарон Э.Ч.)

*Учреждение Российской академии наук Бурятский научный центр Сибирского отделения, Отдел физических проблем, г. Улан-Удэ*  
(Абарыков В.Н., Мухаева Д.В.)

Материал поступил в редакцию 21.05.2009.

## REGISTRATION OF POLARIZATION CHANGE OF PHYSICALLY ADSORBED MOLECULES ON SOLID STATE SURFACES

**Yu. I. Asalkhanov<sup>1</sup>, V. N. Abarykov<sup>2</sup>, E. Ch. Daribazaron<sup>1</sup>, D. V. Mukhaeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*East Siberian State Technological University, Ulan-Ude*

<sup>2</sup>*The Department of Physical Problems attached to the Presidium of Buryat Scientific Centre of Siberian Department of RAS, Ulan-Ude*

High sensitivity of ellipsometrical method to the presence of physically adsorbed molecules on solid state surfaces is shown. The method allows to reveal differences between adsorption process and the moment of approach of equilibrium adsorbing molecules state.

*Keywords:* ellipsometry, adsorption, adsorbed layer, polarization