

УДК 621.382

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЕВ МОЛЕКУЛ

© 2005 г. Ю. И. Асалханов, канд. физ.-мат. наук; Э. Л. Сансеев, канд. физ.-мат. наук;
Э. Ч. Дарибазарон, канд. физ.-мат. наук; Е. С. Чагдурова

Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Удэ

E-mail.: fizika@esstu.ru

Зарегистрировано изменение состояния поляризации света, отраженного от монокристаллов Si (111) при нарушении равновесного состояния адсорбированных на их поверхностях молекул. При импульсном освещении светом ртутной лампы образцов, находящихся в вакууме, время возвращения адсорбированного слоя в равновесное состояние составляет несколько минут.

Коды OCIS: 260.0260, 260.2130, 240.0240.

Поступила в редакцию 02.06.2004.

Введение

Атомарно-чистая поверхность кристалла может быть заряжена вследствие локализации носителей заряда на поверхностных уровнях, например, таммовского типа. Поверхностный заряд нейтрализуется объемным зарядом, носители тока из объема кристалла притягиваются в приповерхностную область, это приводит к образованию двойного заряженного слоя. Зарядка реальной поверхности, т. е. покрытой слоем окисла и находящейся в контакте с окружающей атмосферой, может происходить и за счет преимущественной адсорбции ионов одного знака, а также нейтральных атомов или молекул при их столкновении с поверхностью.

В последнее время для исследования адсорбированных слоев широко применяется эллипсометрический метод [1, 2]. Метод является бесконтактным, отличается исключительно высокой чувствительностью к присутствию инородных молекул на поверхности твердых тел (до 0,02 монослоя [3]), является неразрушающим и позволяет исследовать адсорбционные процессы непосредственно в ходе их протекания [4]. Он может быть использован в широком диапазоне температур и в различных агрессивных средах и, кроме того, отличается простотой и удобством в экспериментальном плане.

Суть метода заключается в регистрации изменения состояния поляризации света при его отражении от поверхности твердых тел. Данное изменение характеризуется двумя параметрами: Δ – относительным сдвигом фаз двух взаимно перпендикулярных компонентов E_p и E_s световой волны и Ψ – относи-

тельным изменением амплитуд этих компонентов. E_p и E_s – компоненты электрического поля световой волны, соответственно параллельный и перпендикулярный плоскости падения. При появлении на исходных поверхностях каких-либо чужеродных молекул экспериментально наблюдаемые $\delta\Delta$ и $\delta\Psi$ пересчитываются, согласно максвелловской теории распространения электромагнитных волн в протяженных средах, в показатель преломления n_1 , коэффициент поглощения k_1 и толщину d_1 образующихся поверхностных покрытий.

Вопрос использования макроскопических характеристик в области субмонослойных покрытий и в особенности менее монослойных является в настоящее время предметом оживленной дискуссии [5].

Цель настоящей работы заключается в демонстрации эффективности метода эллипсометрии при исследовании процессов физической адсорбции молекул. Эти процессы можно объяснить, если рассматривать адсорбат как набор молекул, представляющих собой систему линейных гармонических осцилляторов, совершающих вынужденные колебания под воздействием электрического поля падающей световой волны. При этом суперпозиция вторичного излучения формирует поляризацию отраженного света.

Теоретические положения

Адсорбированный слой находится в поле, образованном суперпозицией энергетических уровней кристалла и поверхностных уровней. Молекулы, в плане адсорбции, делятся на два типа: молекулы, об-

ладающие постоянным дипольным моментом p_0 , и молекулы, у которых этот момент равен нулю. В отсутствие электрического поля отдельные диполи направлены в различные стороны, так что суммарный момент единицы объема адсорбированного слоя равен нулю. В кристаллическом поле решетки индуцируется добавочный дипольный момент из-за сил, действующих на электроны, что приводит к электронной поляризуемости и к тому, что неполярные молекулы приобретают дипольный момент. Электрическое поле решетки стремится выстроить отдельные диполи, создавая результирующий момент единицы объема. Если бы в адсорбированном слое выстроились все диполи, поляризация была бы чрезвычайно большой. Но этого не происходит, поскольку при обычных напряженностях полей 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

$$U = -p_0 E \cos \theta,$$

где θ – угол между p_0 и E . Энергия уменьшается, когда диполи выстраиваются вдоль поля. Полагая число молекул, направленных под углом θ , на единичный телесный угол равным $n(\theta)$, имеем [6]:

$$n(\theta) = n_0 \exp \frac{p_0 E \cos \theta}{kT}, \quad (1)$$

где $n_0 = \frac{N\pi}{4}$, а N – полное число молекул в единице объема адсорбированного слоя. С ростом темпера-

туры, как видно из соотношения (1), выстроенность диполей 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 θ . Суперпозиция излучения диполей с единицы площади освещаемой поверхности определяет состояние поляризации отраженного света.

Эксперимент

Высоковакуумная установка, на которой были проведены измерения, и необходимые для этого устройства описаны ранее [7, 8]. 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° с плоскостью поляризации лазера. Образовавшийся свет круговой поляризации падает на поляризатор 4, после которого может иметь любую заданную линейную поляризацию без изменения интенсивности. Далее 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 зафиксирован под углом 45° к плоскости падения светового луча, и затем на анализатор 5, после чего интенсивность прошедшего светового потока регистрируется фотоумножителем 6 и самописцем 7.

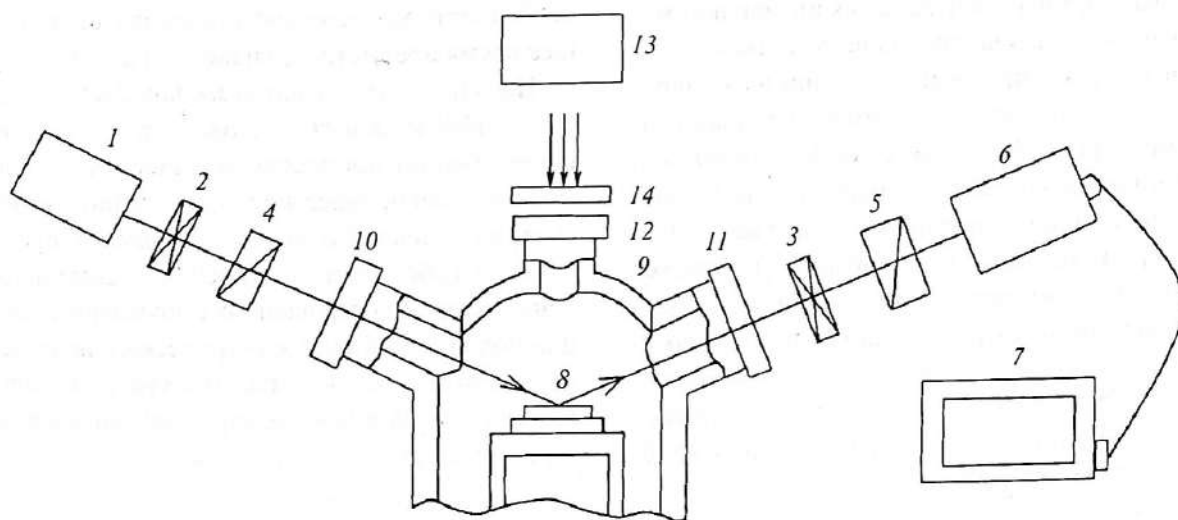


Рис. 1. Экспериментальная установка для наблюдения изменения поляризации физически адсорбированных молекул при освещении поверхности образца. 1 – газовый лазер, 2 и 3 – четвертьволновые пластинки, 4 и 5 – поляризатор и анализатор соответственно, 6 – фотоумножитель, 7 – двухкоординатный самописец, 8 – образец (Si (111)), 9 – камера, 10, 11, 12 – окна вакуумной камеры, 13 – ртутная лампа ДРШ-250, 14 – шторка.

В исходном состоянии, когда образец со слоем адсорбата и естественного окисла находится в вакуумной ячейке, ток самописца близок к темновому току фотоумножителя. Азимут поляризатора 4 установлен в положение, при котором эллипс поляризации выходящего из него света, с учетом его изменения при отражении, после прохождения четвертьволновой пластинки 3 превращается в линейно поляризованный свет, что и регистрируется подбором азимута анализатора 6 по минимуму тока фотоумножителя.

Результаты эксперимента и его обсуждение

На рис. 2 представлены результаты эксперимента. Рис. 2а иллюстрирует процесс освещения образца через окно 12 нормально падающим на образец 8 светом ртутной лампы ДРШ-250. Свет лампы 13 на 4 мин открывался шторкой 14. Расстояние от лампы до образца составляло около 10 см.

На рис. 2б представлена диаграмма изменения давления газа в системе во время действия светового импульса, записанная с выхода вакуумметра ВИ-14 с датчиком МИ-27.

На рис. 2в представлена диаграмма изменения тока фотоумножителя, находящегося в состоянии "гашения". Разрывы на кривой записи связаны с увеличением тока фотоумножителя из-за освещения светом ртутной лампы.

Высокая синхронность изменения давления газа в системе с изменением поляризации света свидетельствует о том, что эллипсометрический метод в состоянии регистрировать процесс изменения концентрации физически адсорбированных молекул на поверхности. Непосредственно на это указывает провал, обозначенный на кривой записи стрелкой. Он вызван кратковременными изменениями азимута анализатора с последующей установкой его в исходное состояние.

Видно, что после прекращения действия светового импульса и возврата давления в ячейке к исходному ток фотоумножителя продолжает меняться еще некоторое время, после чего также принимает первоначальное значение, что указывает на то, что еще не все молекулы нашли состояние с минимумом потенциальной энергии.

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, измерения необходимо проводить при угле падения, близком к главному углу падения на исследуемую поверхность. В данном случае, когда образцом является монокристалл Si (111), этот угол

равен 75° . Угол падения светового луча был выбран равным 73° . Чувствительность эллипсометра к изменению поляризации света в этом случае максимальна. Одно и то же изменение состояния поляризации, вследствие наибольшей крутизны изменения E_s -компонента с углом падения в области главного угла падения, обеспечивает этот эффект.

Во-вторых, необходимо наличие достаточного количества физически адсорбированных молекул на поверхности.

На рис. 3 показано изменение эллипсометрического параметра Δ при удалении с поверхности слоя адсорбированного газа и естественного окисла как функции температуры после многократного последовательного отжига монокристалла Si (111) в высоком вакууме [9]. После выполнения 6-го и последую-

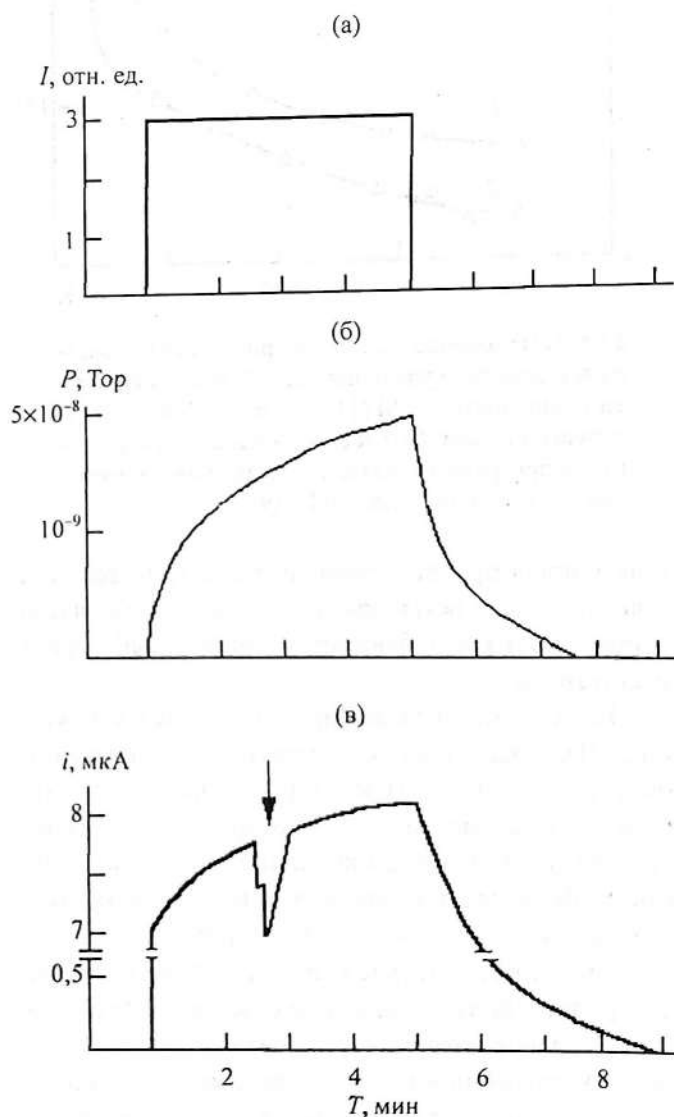


Рис. 2. а – световой импульс; б – изменение давления в системе при освещении поверхности; в – изменение тока фотоумножителя, вызванное изменением поляризации отраженного света (стрелка указывает момент кратковременного изменения азимута анализатора с последующей установкой его в исходное состояние).

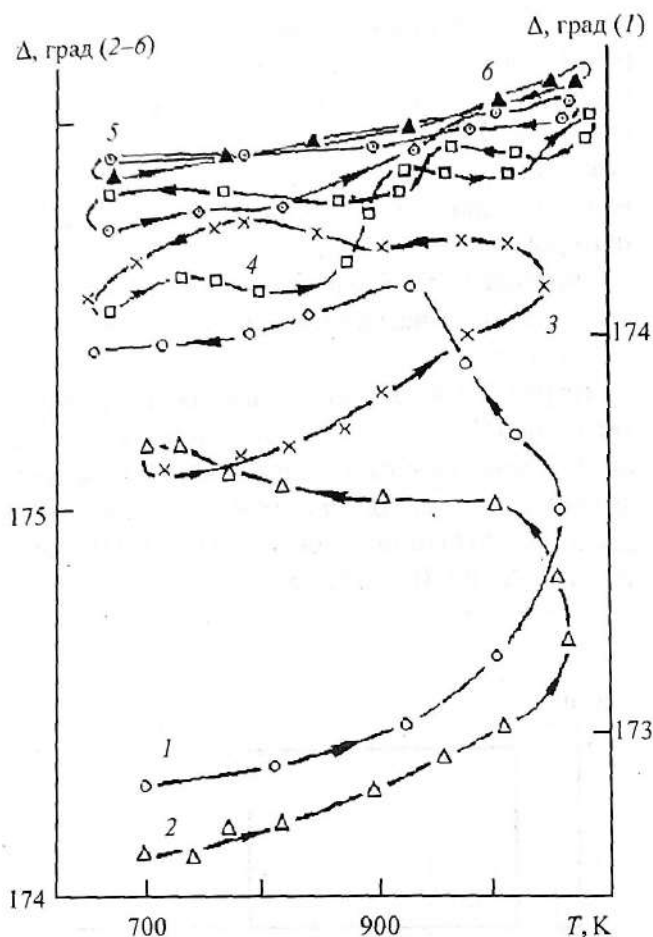


Рис. 3. Изменение эллипсометрического параметра Δ вследствие удаления адсорбата с поверхности монокристалла Si (111). Номера 1–6 соответствуют циклам “нагрев–охлаждение” (образцы после прогрева до указанных на рисунке температур “охлаждались” до 670 K) [9].

щих циклов процесс изменения Δ с температурой становится полностью завершенным: десорбция газа с поверхности не наблюдается и описанный эффект отсутствует.

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, а часть совершает колебательное движение, так что ориентация их дипольных моментов носит беспорядочный характер, еще одна часть хаотически перемещается по поверхности. Основная же часть молекул, в основном хемосорбированных, остается в первоначальном состоянии. Если рассматривать молекулы как осцилляторы, то суперпозиция их вторичных излучений дает свой вклад в общую поляризацию отраженного света. Нельзя также исключать и, возможно, возникающий при освеще-

нии эффект фотоориентации адсорбированных молекул в интенсивном световом поле [10].

Выводы

1. Эллипсометрический метод является эффективным способом наблюдения состояния адсорбированных слоев в области покрытий субмонослойного диапазона, при котором регистрируются малые изменения количества физически адсорбированных молекул.

2. Время установления равновесного состояния адсорбированных на поверхности полупроводника молекул, если судить по времени установления равновесного значения поляризации, составляет несколько минут.

3. Оптически возбужденный адсорбированный слой частично изменяет поляризацию отраженного от адсорбента света. После прекращения воздействия и возврата молекул в первоначальное состояние поляризация восстанавливается.

4. Интерпретацию изменения состояния поляризации в субмонослойной области покрытий необходимо проводить на сугубо молекулярном уровне, когда изменение поляризации является результатом суперпозиции изменяющегося вторичного излучения осцилляторов, а не только следствием образования на поверхности покрытий, параметры которых могут быть рассчитаны на основе максвелловской теории распространения электромагнитных волн в протяженных средах. Физический смысл последнего малопонятен и требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ржанов А.В., Свитаев К.К., Семенов Л.В., Соколов В.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979. 365 с.
2. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
3. Archer R.J. Determination of the properties of films on Silicon by method ellipsometry // J. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. P. 970.
4. Archer R.J. Optical Measurement of Film Growth on Silicon and Germanium Surface in Room Air // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 104. № 10. P. 619.
5. Bootsma G.A., Meyer F. Ellipsometry in the sub-monolayer region // Surf. Sci. 1969. V. 14. P. 52–76.
6. Сканиви Г.И. Физика диэлектриков. М.–Л.: Гос. изд. технико-теорет. литературы. 1949. 500 с.
7. Асалиханов Ю.И., Абарыков В.Н. Контроль изменений работы выхода и прозрачности поверхностного потенциального барьера монокристаллов W (111) и GaAs (110) в области покрытий субмонослойного ди-

- апазона // Научное приборостроение. 2002. Т. 12. № 1. С. 57–62.
8. 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.
9. Асалханов Ю.И., Санеев Э.Л. Поведение эллипсометрических параметров монокристаллов Si (111) при удалении адсорбата с их поверхности // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 3. С. 424–428.
10. Артамонов О.М., Асалханов Ю.И. Наведенная поляризация адсорбированных молекул в интенсивном световом поле // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. № 5. С. 894–897.
-