

УДК 539.293.011.4

В. Ф. КИСЕЛЕВ, С. Н. КОЗЛОВ

О РОЛИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ В КИНЕТИКЕ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЗАРЯДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Как известно, кинетика медленной релаксации (МР) заряда на неоднородной поверхности полупроводника хорошо аппроксимируется соотношением

$$\Delta Q_{ss}(t) = \Delta Q_{ss}(0) \exp(-t/\tau)^a, \quad (1)$$

где τ — эффективное время МР, которое близко к среднестатистическому времени релаксации; a — коэффициент, зависящий от степени неоднородности поверхности и обычно равный 0,3—0,6 [1]. Из эксперимента следует, что в достаточно широком интервале температур

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E_\tau/kT), \quad (2)$$

где ΔE_τ — так называемая энергия активации эффективного времени МР. В работе [1] показано, что величина ΔE_τ близка к средней высоте термической активации носителей заряда при обмене между МС и объемом полупроводника.

Одним из наиболее дискуссионных в электронной модели МР является вопрос о больших временах обмена носителями заряда между медленными состояниями (МС) и разрешенными зонами полупроводника. Величина τ в ряде случаев, в частности, для реальных поверхностей германия и кремния может достигать нескольких часов. Во многих работах предполагается, что затрудненный электронный обмен МС с объемом полупроводника связан с тем, что МС находятся на внешней поверхности окисного слоя. Прямые экспериментальные данные [2, 3] не подтверждают эту точку зрения. МС, проявляющиеся в экспериментах по эффекту поля, расположены вблизи границы полупроводник — окисел, но обладают весьма малыми сечениями захвата свободных носителей заряда S . Например, в случае реальной поверхности германия $S \simeq 10^{-26} - 10^{-28}$ см² [4]. МР наблюдается и для полупроводников без окисного слоя, например, бинарных полупроводников, а также для атомарно-чистой поверхности германия с адсорбированными молекулами (см. обзор [5]). Эти объекты характеризуются столь же малыми сечениями захвата. Так, в случае CdS величина $S \simeq 10^{-23}$ см², в случае ZnO $S \simeq 10^{-25} - 10^{-26}$ см² [6]. Для объяснения столь малых сечений захвата автор [6] допускает существование на поверхности этих полупроводников буферного слоя, природа которого не конкретизируется.

Ранее [2—5], на основании анализа собственных и литературных данных, нами было показано, что основная часть МС на границе раздела германий — окисел, а также на поверхности бинарных полупроводников (без окисной пленки) имеет адсорбционное происхождение. В работе [7] было замечено, что энергия активации процесса МР за-

висит от типа адсорбированных молекул. Мы, используя метод эффекта поля [3, 4], провели детальные исследования влияния адсорбции акцепторных (парабензохин — *n*-бх) и донорных (вода, аммиак) молекул на параметры ΔE_{τ} и τ_0^{-1} температурной зависимости МР (2). Изучалась реальная поверхность германия, обработанная в перекисном травителе и предварительно (до адсорбции) вакуумированная при 470—570 К. Кинетика МР измерялась в диапазоне температур 250—320 К. Рассчитанные из кинетических кривых параметры τ_0^{-1} и ΔE_{τ} приведены в таблице.

Параметры кинетики МР на реальной поверхности германия с адсорбированными молекулами H_2O , NH_3 и *n*-бх.

Адмолекулы	Параметры						
	$\hbar\omega_K$, эВ	параметры МР в парах (давление $1,33 \cdot 10^8$ Па)			параметры МР после длительной откачки соответствующих паров		
		τ , с	τ_0^{-1} , c^{-1}	ΔE_{τ} , эВ	τ , с	τ_0^{-1} , c^{-1}	ΔE_{τ} , эВ
H_2O	0,41—0,45	30	$2,6 \cdot 10^9$	0,65	180	$5,9 \cdot 10^2$	0,30
NH_3	0,37—0,42	60	$1,9 \cdot 10^8$	0,60	210	$7,4 \cdot 10^1$	0,25
<i>n</i> -бх	0,20—0,21	10	$5 \cdot 10^6$	0,40	110	2,94	0,15

Из таблицы видно, что энергия активации МР ΔE_{τ} и частотный фактор τ_0^{-1} зависят от строения адсорбированных молекул. После удаления с поверхности слабосвязанных молекул длительной откачкой при 300 К наблюдается заметное снижение ΔE_{τ} и одновременно резкое уменьшение (на несколько порядков) величины τ_0^{-1} — см. таблицу и рис. 1. На вакуумированной поверхности германия остаются прочно связанные донорно-акцепторными связями молекулы, ответственные за возникновение медленных состояний (МС) и зарядение поверхности при адсорбции [3, 5]. Заметим, что частотный фактор τ_0^{-1} в этом случае (таблица) оказывается на много порядков ниже обычных значений τ_0^{-1} для электронных переходов в объеме (10^{12} — 10^{13} c^{-1}).

Указанные эффекты можно качественно объяснить, воспользовавшись представлениями, лежащими в основе теории безызлучательных электронных переходов в полупроводниках (см., например, [8, 9]). Попытка применить эти представления к процессам захвата на поверхностные электронные состояния была предпринята ранее в работах [10, 11]. Большие времена релаксации МС авторы [10] формально связывают с малой величиной параметра эффективной связи электрона с фононами решетки, оставляя в стороне вопрос о причинах значительного уменьшения этого параметра, а также об ожидаемой зависимости кинетики МР от температуры. В работе [11] предполагается, что захваченный на МС электрон находится на орбиталях адсорбированной молекулы и поэтому слабо взаимодействует с фононами решетки. В этом случае наибольшие τ должны наблюдаться в условиях, когда реализуется полный перенос электрона на орбитали адсорбированной молекулы. Однако из эксперимента следует (таблица), что МР наблюдается и в тех случаях, когда полный перенос носителя заряда на адсорбированную молекулу невозможен (например, при адсорбции H_2O и NH_3 [3]).

Конкретизируем модель электронных безызлучательных переходов [9] для случая захвата на МС с учетом специфики последних. С этой целью рассмотрим зависимость полной потенциальной энергии W кристаллической решетки от конфигурационной координаты q — рис. 2, б. Потенциальная кривая 1 на рис. 2, б отвечает локализованному на МС электрону, набор кривых 2 — состояниям свободного электрона, которым соответствуют энергетические уровни в зоне проводимости, выделенные на зонной диаграмме (рис. 2, а) жирными линиями. Пусть до захвата электрона локальное окружение МС характеризуется координатой q_1 — рис. 2, б. Если при захвате ло-

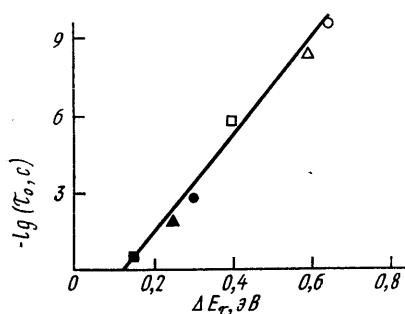


Рис. 1. Экспериментальная зависимость предэкспоненциального множителя τ_0^{-1} от энергии активации МР. Светлые точки — в парах воды (О), аммиака (Δ) и парабензохинона (\square). Темные точки — после длительной откачки соответствующих паров при 300 К

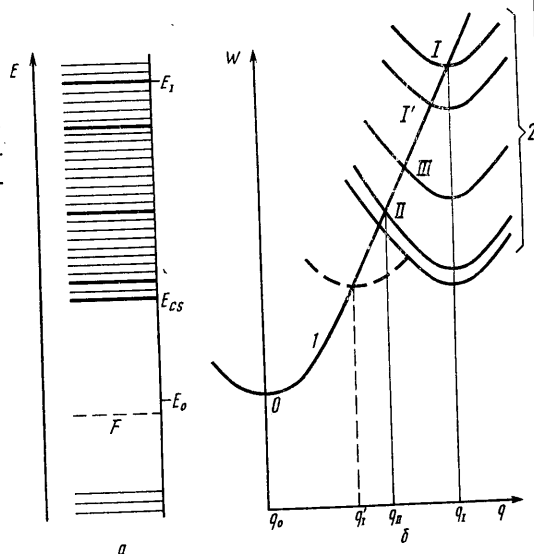


Рис. 2. Зонная диаграмма полупроводника (а). Зависимость полной потенциальной энергии решетки от конфигурационной координаты (б)

кальное окружение МС не успевает перестроиться (соблюдается принцип Франка — Кондона), то электрон из зоны проводимости должен сначала попасть на уровень E_1 (рис. 2, а), которому отвечает состояние «неперестроенного» центра I на конфигурационной диаграмме (рис. 2, б). Затем происходит перестройка окружения центра захвата и электрон оказывается в равновесном состоянии. 0 (с координатой q_0), которому отвечает энергетическое положение «эффективного уровня» МС E_0 , близкое, по данным [3], к середине запрещенной зоны германия. Обычно энергия электрона в процессе поляризации (переход I—0) уменьшается на $\sim 0,5$ —1 эВ [12]. Разность координат $q_1 - q_0$ характеризует смещение атомов решетки при локализации электрона.

Как мы уже отмечали, основой большинства МС являются донорно-акцепторные комплексы адсорбированных молекул с активными центрами поверхности. Структура таких комплексов, как известно [5, 13], весьма чувствительна к их зарядовому состоянию. Иначе говоря, химические связи комплексов обладают высокой поляризуемостью. В этом, по-видимому, состоит основная специфика МС, отличающая их от быстрых состояний. На конфигурационной диаграмме это

различие отразится в величинах смещений равновесных координат $q_1 - q_0$. Если уровень E_0 принадлежит быстрому состоянию, то смещение минимумов потенциальных кривых для локализованного и свободного электрона (пунктирная кривая) $q'_1 - q_0$ будет значительно меньше, чем при локализации на МС ($q_1 - q_0$).

Диссипация энергии, выделяющейся при переходе системы из состояния I в равновесное состояние 0 (кривая I на рис. 2, б) должна осуществляться за счет испускания достаточно большого количества (десяти и более) фононов кристаллической решетки. В ряде случаев такой многофононный процесс характеризуется малой вероятностью [8]. В рассматриваемой ситуации необходимо, кроме того, учесть значительную вероятность перехода системы из метастабильных состояний на кривой I, например I', на одну из потенциальных кривых 2 после испускания 1—2 фононов («срыв» захвата). По этой причине «окончательный» захват электрона (т. е. локализация его в состоянии 0), после перехода в состояние I, является маловероятным событием. По-видимому, более вероятен в этом случае первоначальный захват электрона на некоторое промежуточное состояние II, в котором его энергия выше дна зоны проводимости на поверхности E_{CS} на величину порядка энергии фонона $\hbar\omega_{\text{ф}}$. Тогда после испускания одного фонона энергия электрона будет близкой к E_{CS} и вероятность «срыва» захвата резко понизится. Очевидно, что локальное окружение центра захвата в состоянии II уже несколько искажено благодаря тепловым флуктуациям в решетке.

В общем случае вероятность локализации электрона на центре захвата можно записать в виде

$$v = v_0 \exp \left[-\frac{E-F}{kT} - \frac{(E-B)^2}{2\delta^2} - \alpha(V_0 - E)^{1/2} \right], \quad (3)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель; F — энергия Ферми; B и δ — параметры эффективной связи электрона на локальном центре с колебаниями кристаллической решетки [9, 11]; α и V_0 — постоянные величины (см. ниже).

Первый экспоненциальный член в (3) соответствует вероятности возбуждения электрона на уровень зоны проводимости с энергией E , второй член описывает снижение вероятности захвата благодаря перестройке ближайшего окружения локального центра [9, 11], третий член учитывает вероятность туннелирования сквозь потенциальный барьер высотой V_0 , связанный, например, с присутствием туннельно-тонкой окисной пленки на поверхности полупроводника [14] (коэффициент α зависит от формы потенциального барьера и от эффективной массы туннелирующего электрона). В однофазных системах туннельный фактор в формуле (3) отсутствует, и малые сечения захвата на МС определяются первым и вторым членами соотношения (3). В случае реальной поверхности германия значительная часть МС расположена вблизи границы раздела полупроводник — окисел и туннельный фактор также не является определяющим [3, 5].

Если температурная зависимость второго члена $((E-B)^2/2\delta^2)$ в формуле (3) мала, то энергия активации МР в первом приближении равна $\Delta E_{\tau} \approx E-F$ (туннельный фактор не зависит от температуры)*.

* Здесь принимается, что положение уровня Ферми на поверхности полупроводника не зависит от температуры (уровень Ферми «стабилизирован» системой поверхностных состояний).

Произведение $\nu_0 \exp[-(E-B)^2/2\delta^2 - \alpha(V_0-E)^{1/2}]$ в формуле (3) по существу играет роль частотного фактора τ_0^{-1} , определяемого из эксперимента (формула (2)).

В рассматриваемом случае захвата на промежуточное состояние II (рис. 2, б) $E-E_{CS} \approx \hbar\omega_{\phi}$, поэтому $\Delta E_{\tau} \approx (E_{CS}-F) + \hbar\omega_{\phi}$. В наших экспериментах с германием $E_{CS}-F \approx 0,2-0,3$ эВ и, следовательно, наблюдавшиеся для вакуумированных образцов величины ΔE_{τ} (таблица) близки к ожидаемым. Очевидно, что чем меньше энергия активации ΔE_{τ} , тем сильнее отличаются конфигурационные координаты q_I и q_{II} на рис. 2, б и тем больше величины $(E-B)^2/2\delta^2$ и (V_0-E) . Экспериментально это проявляется в значительном уменьшении τ_0^{-1} , сопровождающем снижение энергии активации процесса МР ΔE_{τ} (см. рис. 1).

Весьма вероятно, что рассматриваемые процессы играют заметную роль в широком круге явлений. В частности, они могут приводить к широко известному «компенсационному эффекту» в катализе, заключающемуся в симбатных изменениях величин энергий активации различных каталитических реакций на поверхности полупроводников и соответствующих значений частотного фактора. Заметим, что линейная связь между логарифмом предэкспоненциального множителя и энергией активации процесса, сходная с приведенной на рис. 1, неоднократно отмечалась в явлениях катализа на полупроводниках (эмпирический закон Констебла).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда поверхность полупроводника находится в равновесии с парами адсорбата. В этом случае вокруг первичных донорно-акцепторных адсорбционных комплексов, являющихся основой МС, возникают кластеры адсорбированных молекул, связанных друг с другом более слабыми водородными (H_2O , NH_3) или вандер-ваальсовыми ($n-bx$) связями. Существенно, что энергия колебательных мод ($\hbar\omega_K$) этих молекул значительно превышает энергию фононов ($\hbar\omega_{\phi}$) полупроводника (таблица). В этом случае становится возможной передача избыточной энергии системы электрон — центр захвата колебательным модам адсорбированных молекул*. Благодаря этому весьма вероятным становится первоначальный захват электрона с более высоких уровней зоны проводимости на некоторое промежуточное состояние III (рис. 2, б), энергия которого выше энергии состояния II на величину порядка ($\hbar\omega_K - \hbar\omega_{\phi}$). Поскольку при этом требуется меньшая перестройка окружения МС (координата q_{III} ближе к q_I , чем q_{II}), резко возрастает предэкспоненциальный множитель τ_0^{-1} (рис. 1 и таблица). Это приводит к увеличению вероятности локализации электрона на МС и уменьшению времени МР τ (таблица). Энергия активации процесса МР в рассматриваемых условиях увеличивается приблизительно на ($\hbar\omega_K - \hbar\omega_{\phi}$), достигая $\Delta E_{\tau} \approx (E_{CS}-F) + \hbar\omega_K \approx (0,2-0,3 \text{ эВ}) + \hbar\omega_K$. Из приведенных в таблице величин энергий наиболее интенсивных колебательных мод адсорбированных молекул $\hbar\omega_K$, а также энергий активации ΔE_{τ} следует, что это соотношение выполняется достаточно хорошо.

Можно предполагать, что экстраполяция зависимости τ_0^{-1} от ΔE_{τ} на рис. 1 к типичным для твердого тела значениям частотного фактора ($10^{12}-10^{13} \text{ с}^{-1}$) позволит качественно оценить энергию активации $\Delta E_{\tau 0}$,

* Возможность обмена энергий между электронами и колебательными модами адсорбированных молекул доказана экспериментами по неупругому туннелированию через тонкие диэлектрические слои [15].

соответствующую переходу системы в состояние 1 (без перестройки ближайшего окружения). В нашем случае такая экстраполяция приводит к величине $\Delta E_{\tau} \simeq 0,8$ эВ, что по порядку величины согласуется с теоретическими оценками [12].

Если величина $E_{CS}-F \simeq 0,2-0,4$ эВ, то, согласно предлагаемой модели, зависимость МР от температуры для других полупроводников должна быть приблизительно такой же, как для германия. По-видимому, эта ситуация реализуется в экспериментах на ZnO, выполненных в работе [16]. В условиях, когда на поверхности присутствовали слабо-связанные молекулы воды, энергия активации МР на ZnO оказалась равной 0,6 эВ. После адсорбции на поверхности ZnO молекул ароматического соединения — эритрозина (энергия колебательных мод которого близка к $\hbar\omega_k$ для n -бх), энергия активации МР снижалась до $\Delta E_{\tau} \simeq 0,35$ эВ.

В заключение заметим, что предложенная модель захвата электронов на МС позволяет не только объяснить имеющиеся экспериментальные данные по температурной зависимости МР, но в ряде случаев может предсказать ожидаемую зависимость кинетики релаксации от природы адсорбированных молекул и температуры. Немаловажно также, что модель предсказывает существенное колебательное возбуждение адсорбированных молекул в процессе электронных переходов на МС, что может привести к десорбции молекул или разрыву части внутримолекулярных связей. При определенных условиях такое «электрически управляемое» возбуждение адсорбированных молекул может быть использовано в гетерогенном катализе на полупроводниках и в системах полупроводник — диэлектрик. Следствием предложенной модели захвата является также принципиальная возможность использования возбуждений в системе адсорбированных молекул для стимулирования электронных переходов в твердом теле. Подтверждением справедливости последнего заключения являются эксперименты по фотосенсибилизации электронных переходов в приповерхностной области твердого тела в присутствии адсорбированных молекул красителей [17]. Совместные исследования медленной релаксации и фотовозбуждения адсорбированных молекул позволяет раскрыть сложный механизм обмена энергией между поверхностными возбуждениями твердого тела и адсорбированными молекулами.

Авторы благодарят С. Ф. Тимашева за интересные и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlov S. N. «Phys. stat. solidi(a)», 1977, 42, 115.
2. Козлов С. Н., Киселев В. Ф. «Физ. и техн. полупроводников», 1967, 1, 568.
3. Kozlov S. N., Kiselev V. F., Novotozkii-Vlasov Yu. F. «Surface Science», 1971, 28, 395.
4. Козлов С. Н., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Киселев В. Ф. «Физ. и техн. полупроводников», 1972, 6, 2102.
5. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зарифьянц Ю. А. В сб.: «Проблемы физической химии поверхности полупроводников». Новосибирск, 1978, с. 100.
6. Мэни А. В сб.: «Новое в исследовании поверхности твердого тела», т. 2. М., 1977, с. 306.
7. Литовченко В. Г., Ляшенко В. И., Фролов О. С. В сб.: «Поверхностные свойства полупроводников». М., 1962, с. 147.
8. Vonch-Bruevich V. L., Landsberg E. G. «Phys. stat. solidi», 1968, 29, 9.
9. Rickaysen G. «Proc. Roy. Soc.», 1957, A241, 480, (перевод в сб.: «Рекомбинация носителей в полупроводниках». М., 1959, с. 69).

10. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В., Тимашев С. Ф. ДАН СССР, 1972, 206, 136.
11. Тимашев С. Ф. В сб.: «Электронные процессы на поверхности полупроводников». Новосибирск, 1974, с. 201.
12. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974, с. 117.
13. Киселев В. Ф., Прудников Р. В., Федоров Г. Г. ДАН СССР, 1973, 208, 387.
14. Литовченко В. Г., Фролов О. С., Серба А. А. «Радиотехника и электроника», 1964, 9, 1046.
15. Jaklevic R. C., Lambe J. «Phys. Rev. Lett.», 1966, 17, 1139; «Phys. Rev.», 1968, 165, 821.
16. Повхан Т. И. «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», 1974, 19, 221.
17. Акимов И. А. В сб.: «Спектроскопия фотопревращений в молекулах». Л., 1977, с. 239.

Кафедра
общей физики для хим. ф-та

Поступила в редакцию
09.03.78

УДК 535.376

Т. С. БЕССОНОВА, А. И. СОБКО

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЕ

В опубликованных нами работах [1—3] отмечены интересные зависимости параметров радиolumинесценции (РЛ) рубина (Al_2O_3+Cr) от количества введенной примеси и температуры облучения. Так, при измерении интенсивности РЛ в R-линиях (I_R) обнаружилось, что I_R является слабой функцией концентрации ионов хрома Cr^{3+} , что оказывается следствием малой величины внутреннего и внешнего тушения. Кроме того, было получено, что при понижении температуры от комнатной (T_K) до температуры жидкого азота (T_A) интенсивность свечения заметно изменяется, причем это изменение распадается на две стадии. При концентрации Cr^{3+} до $\sim 0,2$ вес. % сразу после охлаждения образцов I_R скачком возрастает, а затем в процессе дальнейшего облучения начинает медленно падать до некоторого стационарного уровня, отличающегося от уровня при T_K . Величина «скачка» тем меньше, чем больше концентрация Cr^{3+} , и при $C_{Cr^{3+}} \geq 0,2$ вес. % эта величина меняет знак: I_R в таких образцах после охлаждения резко падает, оставаясь затем практически неизменной. Мы полагали, что скачок в изменении I_R связан с изменением вероятности внутрицентровых излучательных переходов, а стадия медленного уменьшения I_R в процессе облучения при T_A обусловлена перераспределением концентрации локализованных зарядов.

В настоящей работе мы делаем попытку теоретически интерпретировать совокупность наблюдавшихся явлений на основе рассмотренной кинетики электронно-дырочных процессов в рамках зонной схемы кристаллофосфора. В общем случае эта задача является очень сложной и не имеет однозначного решения, поэтому мы будем вынуждены использовать некоторые приближения и допущения, которые вытекают из имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по рубину (такой подход применен для других веществ авторами ра-